Theoretische und experimentelle Untersuchungen

über den Einfluss der Temperatur auf die Dispersion des Lichtes.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

VON

NICOLAUS ANDREJEW

AUS

MOSKAU.

BASEL

Buchdruckerei Kreis & Co.

1909.

Theoretische und experimentelle Untersuchungen

über den Einfluss der Temperatur auf die Dispersion des Lichtes.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

VON

NICOLAUS ANDREJEW

AUS

MOSKAU.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

BASEL
Buchdruckerei Kreis & Co.
1909.

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren *Dr. A. Hagenbach* und *Dr. K. Von der Mühll.*

BASEL, den 25. Februar 1909.

Prof. Dr. A. Hagenbach, Dekan.

MEINEM VÄTERLICHEN FREUND

HERRN ALEXANDER P. POSTNIKOW.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546714_0148

Einleitung.

In der Entwickelung der Dispersionstheorien spielt der Ausdruck $n^2 - 1$ eine wesentliche Rolle. Die elastische als auch die elektromagnetische Theorie der Dispersion haben zum Ziele die Änderungen dieses Ausdruckes mit der Wellenlänge und mit der Temperatur zu untersuchen. Die vorliegende Arbeit legt das Gewicht auf die Untersuchung des Einflusses der Temperaturänderungen, und zwar vom Standpunkte der Elektronentheorie.

Dabei werden beide Hauptformen der Theorie berücksichtigt; die *Drude*sche, welche die Wechselwirkungen der Elektronen ausser Betracht lässt, und die *Lorentz*sche, wo diese Wechselwirkungen eingeführt sind.

Es werden nur isotrope, homogene und durchsichtige Körper betrachtet.

Wichtigste Bezeichnungen.

$\mathfrak{E}$	—	Vector des elektrischen Feldes.
E	—	seine absolute Grösse.
T	—	Schwingungsperiode von E.
ε	—	Dielektrizitätskonstante.
$\mathfrak{D}$	—	Vector der dielektrischen Verschiebung.
$\mathfrak{r}_h$	—	Verschiebung des Elektrons von der Gattung h aus seiner Ruhelage.
r^h	—	absolute Grösse dieser Verschiebung.
N_h, P_h	—	Zahl der Elektronen von der Gattung h in der Volumen- resp. Gewichtseinheit.
e_h	—	Ladung eines solchen Elektrons.
m_h	—	seine träge Masse.
$b_h = e^2 a_h$	—	Koeffizient der Proportionalität zwischen der äusseren Kraft, die auf das Elektron von der Gattung h wirkt, und seiner Verschiebung aus der Ruhelage; $b_h\, r_h$ ist die sog. quasielastische Kraft.
Φ, φ_o	—	Funktionen der Dichte, die die Wechselwirkung der Elektronen charakterisieren.
d	—	Dichte.
n	—	Brechungsexponent.

§ 1. Theoretische Grundlage.

1. Bedeutet $\mathfrak{D}$ die sog. dielektrische Verschiebung und $\mathfrak{E}$ die elektrische Feldintensität, so gilt die Beziehung[1]):

$$\mathfrak{D} = \varepsilon \mathfrak{E}$$

Andererseits behauptet die Elektronentheorie, dass:

$$\mathfrak{D} = \mathfrak{E} + 4\pi \Sigma N_h e_h \mathfrak{r}_h.^{2})$$

Hier bedeutet N_h die Zahl der Elektronen von der Gattung h in der Volumeneinheit, e_h die Ladung eines solchen Elektrons und w_h seine Verschiebung aus der Ruhelage.

Damit nun der Isotropiebedingung Genüge geleistet wird, nehmen wir an, dass die Verschiebung jedes Elektrons in der Richtung der elektrischen Kraft geschieht. Man bekommt dann aus der obigen Gleichung, indem man alle Vektoren auf die Richtung der elektrischen Kraft projeziert:

$$\varepsilon - 1 = \frac{4\pi \Sigma N_h e_h r_h}{E} \qquad (1)$$

r_h, E sind die absoluten Grössen der Vektoren $\mathfrak{r}_h$, $\mathfrak{E}$; r_h ist im allgemeinen eine Funktion von E. Ist E von der Zeit unabhängig, so bekommt der Proportionalitätsfaktor ε die Bedeutung der Dielektrizitätskonstanten; ist E eine periodische Funktion der Zeit, so wollen wir ε als optische Dielektrizitätskonstante bezeichnen; sie ist dann eine Funktion der Schwingungsperiode; da dann die *Maxwell*sche Relation

$$\varepsilon = n^2$$

besteht, so haben wir:

$$n^2 = 1 + \frac{4\pi}{E} \Sigma N_h e_h r_h. \qquad (2)$$

Diese Formel bildet die Grundlage unserer Untersuchungen.

2. Von der Verschiebung r_h können wir nur eines allgemein behaupten: ihre Abhängigkeit von E muss so gewählt werden, dass

---

[1]) S. z. B. *Drude*, Lehrbuch der Optik 1906, S. 255.

[2]) *Voigt*, Magneto- und Elektrooptik, 1908, S. 106.

[3]) Dabei ist stillschweigend angenommen, dass $\mathfrak{r}_h$ mit $\mathfrak{E}$ verschwindet, was z. B. für piezoelektrische Körper nicht zutrifft. Eigentlich ist das Summenglied gleich $\Sigma N_h e_h (q_h + \mathfrak{r}_h)$, wo nun q_h die Entfernung der Ruhelage von der Mitte des Volumenelementes bedeutet; wir können aber annehmen, dass $\Sigma N_h e_h q_h = 0$ ist, da ein homogener isotroper Körper kein elektrisches Feld von selbst zu erzeugen vermag.

weder die statische noch die optische Dielektrizitätskonstante von E abhängt. Dies ist am einfachsten durch die Annahme

$$r_h = B_h E \tag{3}$$

erreichbar. Die Bedeutung von B_h ist verschieden, je nachdem wir die *Drude*sche, oder die *Lorentz*sche Theorie annehmen; auch hängt sie davon ab, ob wir statische oder optische Erscheinungen betrachten.

Wollen wir uns zunächst auf statische Erscheinungen beschränken, so stellt die Gleichung (3) die Bedingung des Gleichgewichtes dar. Schreibt man aber diese Bedingung ausführlicher, so tritt die Differenz zwischen beiden Theorien zu Tage.

Wir wollen annehmen, dass alle Elektronen des Körpers paarweise verbunden sind und zwar so, dass die Elektronen jedes Paares gleiche und entgegengesetzte Ladungen e_h und $-e_h$ haben; ferner setzen wir voraus, dass das $+$ Elektron fest mit der ponderablen Masse des Moleküls verbunden ist; dabei sei die Anziehungskraft der Elektronen im Dipol nur von ihrer gegenseitigen Entfernung r_h abhängig. Unter diesen Bedingungen sind die Verschiebungen der positiven Elektronen verschwindend klein gegenüber denjenigen der negativen und dann erhält r_h die Bedeutung sowohl der Entfernung zwischen den beiden Elektronen, als auch der Verschiebung des negativen Elektrons aus seiner Ruhelage.

3. Diese Annahmen sind beiden Theorien gemeinsam. Aber die *Drude*sche Theorie nimmt an, dass diese Kraft $-f_h(r_h)$ die einzige innere Kraft ist, während die *Lorentz*sche Theorie noch andere Kräfte in Betracht zieht.

Stellen wir uns zunächst auf den Standpunkt der ersten Theorie, so ist die Bedingung des Gleichgewichts für das Elektron h:

$$e_h E = f_h(r_h)$$

oder wegen der Proportionalität, wie es Gl. (3) erfordert:

$$e_h E = b_h r_h \tag{4}$$

wo nun b_h weder von r_h noch von E abhängt. Dadurch nimmt (1) die Gestalt an:

$$\varepsilon = 1 + 4\pi \Sigma \frac{N_h e_h^2}{b_h} \tag{5}$$

Wir wollen noch statt N_h die Zahl der Elektronen in der Gewichtseinheit P_h einführen; da

$$P_h d = N_h$$

ist, so folgt:

$$\varepsilon = 1 + 4\pi d \Sigma \frac{P_h e_h^2}{b_h}$$

oder

$$\frac{\varepsilon - 1}{d} = 4\pi \Sigma \frac{P_h e_h^2}{b_h} \tag{6}$$

Die Ableitung von b_h aus den Gesetzen der Elektrodynamik fehlt bisher vollständig. Man begnügt sich gewöhnlich damit, dass man $b_h r_h$

als erstes Glied der Zerlegung von $f_h(r_h)$ auffasst, was bei hinreichend kleinem r_h gestattet ist. Diese Annahme allein genügt aber nicht, es muss nämlich r_h gegen die Elektrizitätsverteilung in den beiden Elektronen hinreichend gross sein, was aber sehr wahrscheinlich nicht der Fall ist. Man muss also nach einem ganz anderen Bild suchen. So stellt sich z. B. *Voigt*[1]) den Dipol vor, als eine konzentrisch verteilte Ladung, innerhalb welcher das negative Elektron schwingt. Nimmt man an, dass das letztere sehr klein gegen das positive Elektron ist und dass die positive Ladung e_h homogen in der Kugel vom Radius ρ_h verteilt ist, so ist die Kraft der Anziehung innerhalb der Kugel:

$$\mathfrak{K}_h = -\frac{{e_h}^2}{{\rho_h}^3}\,\mathfrak{r}_h. \tag{7}$$

Diese Vorstellung hat viele Vorteile und gestattet dabei genügend Spielraum, um etwa später eintretenden Veränderungen der Theorie Rechnung tragen zu können. Wird z. B. die Abhängigkeit der Dielektrizitätskonstante von E bemerkt, so wird man dies dadurch erklären können, dass das negative Elektron die Verschiebung $r_h > \rho_h$ hat. Auch gestattet diese Vorstellung die Ladung aller Elektronen gleich anzunehmen; es ist dann die Verschiedenheit der Dipole durch die Verschiedenheit von ρ_h erklärbar, was unmöglich wird, wenn man die Dimensionen beider Elektronen des Dipols als sehr klein gegen r_h betrachtet und ein passendes Anziehungsgesetz einführt. Überhaupt ist die Einführung eines neuen Anziehungsgesetzes bei jeder von der gegebenen abweichenden Vorstellung unvermeidlich.

Nimmt man (7) an, so erhält die Formel (6) folgende sehr einfache Gestalt:

$$\frac{\varepsilon - 1}{d} = 4\pi \Sigma P_h {r_h}^3, \tag{8}$$

wo die Ladung des Elektrons keine Rolle mehr spielt.

4. Dies ist der wesentliche Inhalt der *Drude*schen Theorie[2]). Wir wenden uns nun zur *Lorentz*schen Theorie[3]). Nach dieser wirken auf irgend ein negatives Elektron von der Gattung h folgende Kräfte:

---

[1]) *W. Voigt,* Magneto- und Elektrooptik, Leipzig 1908. S. 68; auch Ann. d. Phys. *6* S. 491 (1901) »Beiträge« zur Elektronentheorie des Lichtes. Dieses Bild rührt meines Wissens von *J. J. Thomson* her.

Voigt, l. c. nimmt eine nach aussen abnehmende konzentrische Dichte an; dann ist aber die anziehende Kraft nicht streng der Verschiebung proportional, falls man nicht auf das Coulombsche Gesetz verzichtet und ein anderes einführt; für seine strenge Gültigkeit aber sprechen andere Tatsachen; s. *W. Ritz,* Ann. d. Phys. *25*, S. 663 (1908).

[2]) S. z. B. *P. Drude,* Lehrbuch der Optik, Leipzig 1906, S. 362 ff. Er benutzt das Bild des Dipols nicht. Eine Begründung der quasielastischen Kraft hat er nicht gegeben. S. auch *W. Voigt.* Magneto- und Elektrooptik. Leipzig, 1908. S. S. 103—121.

[3]) *H. Lorentz,* La théorie de Maxwell, Leiden 1892; auch Ann. d. Physik *9*, S. 641 (1880). Vrgl. weiter zahlreiche Abhandlungen von *M. Planck,* Berl. Ber. 1902 S. 470.

1. Anziehung des ihm verketteten positiven Elektrons; sie ist, wie früher:

$$\mathfrak{K}_h = - f_h(r_h). \tag{9}$$

2. Anziehung anderer positiver Elektronen sowohl derselben, als auch verschiedener Gattung; diese Kraft ist wieder von r_h abhängig, aber auch von der mittleren Entfernung der Dipole voneinander. Wird diese Entfernung mit ρ bezeichnet, so ist:

$$\mathfrak{K}'_h = \varphi_h(r_h, \rho). \tag{10}$$

3. Anziehung negativer Elektronen derselben Gattung. Sie ist Null, da für den Bereich merklicher Anziehung alle Elektronen derselben Gattung um dieselbe Grösse r_h verschoben sind, folglich ist ihre neue Lage in Bezug auf diese Anziehungen wieder eine Ruhelage.

4. Anziehung negativer Elektronen anderer Gattungen, $\Sigma\mathfrak{K}_s$; sie ist eine Funktion ψ der gegenseitigen Verschiebungen $(r_h - r_s)$ und von der mittleren Entfernung der Dipole; also:

$$\mathfrak{K}_s = \psi_{sh}[(r_h - r_s), \rho] \tag{11}$$

$$\Sigma\mathfrak{K}_s = \sum_s \psi_{s,h} \tag{12}$$

Damit sind alle Kräfte, die auf das Elektron h wirken, aufgezählt, und wir können die Bedingung des Gleichgewichts schreiben:

$$e_h E = f_h(r_h) - \varphi_h(r_h, \rho) - \sum_s \psi_{s,h}[(r_h - r_s), \rho] \tag{13}$$

oder mit Rücksicht auf (3):

$$\left.\begin{aligned} f_h(r_h) &= b_h r_h \\ \varphi_h(r_h, \rho) &= r_h . \varphi(\rho) \\ \psi_{s,h}[(r_h - r_s), \rho] &= (r_h - r_s)\,\psi_{s,h}(\rho) \end{aligned}\right\} \tag{14}$$

dadurch nimmt (13) die Form an:

$$e_h E = r_h\left[b_h - \varphi_h - \sum_s \psi_{s,h}\right] + \sum_s r_s \psi_{s,h} \tag{15}$$

Wir wollen nun annehmen, dass alle Elektronen dieselbe Ladung e haben. Diese Annahme ist für die Vereinfachung der Theorie von ausserordentlicher Wichtigkeit. Wir können nämlich dann annehmen, dass auch $\psi_{s,h} = \psi_{s,k} = \psi_s$ ist, da dann die Elektronen h und k gleich stark von den Elektronen der Gattung s beeinflusst werden. Schreiben wir nun (15) für die Elektronen h und k und substrahieren die so erhaltenen Gleichungen voneinander; dann folgt:

$$r_h\left[b_h - \varphi_h - \sum_s \psi_s\right] = r_k\left[b_k - \varphi_k - \sum \psi_s\right] \tag{16}$$

oder abgekürzt:

$$r_h B_h = r_k B_k \tag{17}$$

1903 S. 480, 1904 S. 740, 1905 S. 382; besonders aber *W. Voigt,* Beiträge S. 490 ff. Siehe auch *Houstoun,* Göttinger Diss. 1906, S. 42. In den Lehrbüchern ist die *Lorentz*sche Theorie gewöhnlich nur für zwei Elektronenarten entwickelt. S. z. B. *P. Drude,* Lehrbuch d. Optik, S. 368; *Abraham und Föppl,* Theorie der Elektrizität, Bd. II, S. 267.

Führt man diese Beziehung in (15) ein, so folgt:

$$e\,E = r_h\,B_h\left[1 + \Sigma\frac{\psi_s}{B_s}\right] \tag{18}$$

Daher nimmt die Formel für die Dielektrizitätskonstante folgende Gestalt an:

$$\varepsilon = 1 + 4\pi\,\Sigma\frac{N_h\,e^2}{B_h\left[1 + \Sigma\frac{\psi_s}{B_s}\right]} \tag{19}$$

5. Die elektrodynamische Begründung der oben eingeführten Kräfte ist noch schwieriger als in der Drudeschen Theorie; verschiedene Theoretiker sind zu ganz verschiedenen Resultaten gelangt. So kommt z. B. *Voigt* zu dem Schlusse, dass diese Kräfte nur dann eine endliche Grösse haben können, wenn man statt dem *Coulomb*schen ein anderes Anziehungsgesetz einführt;[1]) dagegen stützen sich *Lorentz* und *Planck*[2]) gerade auf dieses Gesetz und bekommen endliche Wechselwirkungen. Wir gehen daher auf eine ausführliche Betrachtung dieser Kräfte nicht ein; wir wollen aber eine Erklärung versuchen, die über das Anziehungsgesetz keine spezielle Annahme macht. Man kann nämlich mit grosser Wahrscheinlichkeit behaupten, dass die Verschiebung r_h des Elektrons h sehr klein gegen die Entfernung des nächsten anderen Dipols ist. Bezeichnen wir mit ξ_h, η_h, ζ_h die Komponenten dieser Verschiebung, mit x_{hs}, y_{hs}, z_{hs} diejenigen der Entfernung von dem Elektron des anderen Dipols s, so ist die X-Komponente der Kraft auf das Elektron h:

$$X_{h,s} = e_s\,e_h\,\Sigma\frac{(x_{hs}-\xi_h)\,\varphi\left(\sqrt{(x_{hs}-\xi_h)^2+(y_{hs}-\eta_h)^2+(z_{hs}-\zeta_h)^2}\right)}{\sqrt{(x_{hs}-\xi_h)^2+(y_{hs}-\eta_h)^2+(z_{hs}-\zeta_h)^2}}$$

wobei φ das Anziehungsgesetz zwischen den Einheiten der Ladung charakterisiert; die Summe umfasst alle Elektronen von der Gattung s. Entwickelt man nun diesen Ausdruck nach Potenzen von ξ_h, η_h, ζ_h, so ist wegen der Beziehung:

$$\Sigma\frac{x_{hs}\cdot\varphi}{r_{hs}} = 0 \quad [3])$$

und der oben angenommenen Kleinheit von ξ_h gegen x_{hs}:

$$X_{hs} = -\,e_h\,e_s\,\Sigma\left(\xi_h\frac{\partial}{\partial x_{hs}}\cdot\frac{x_{hs}\,\varphi}{r_{hs}} + \eta_h\frac{\partial}{\partial y_{hs}}\cdot\frac{x_{hs}\,\varphi}{r_{hs}} + \zeta_h\frac{\partial}{\partial z_{hs}}\cdot\frac{x_{hs}\,\varphi}{r_{hs}}\right) \tag{19a}$$

Analogerweise sind die anderen Komponenten:

$$Y_{hs} = -\,e_h\,e_s\,\Sigma\left(\xi_h\frac{\partial}{\partial x_{hs}}\cdot\frac{y_{hs}\,\varphi}{r_{hs}} + \eta_h\frac{\partial}{\partial y_{hs}}\cdot\frac{y_{hs}\,\varphi}{r_{hs}} + \zeta_h\frac{\partial}{\partial z_{hs}}\cdot\frac{y_{hs}\,\varphi}{r_{hs}}\right) \tag{19b}$$

[1]) Beiträge, S. 492.

[2]) Siehe z. B. *Abraham und Föppl*, Theorie d. Elektrizität. Bd. II, S. 267—272.

[3]) Siehe die Anmerkung [3]) S. 6.

$$Z_{hs} = -e_h e_s \Sigma\left(\xi_h \frac{\partial}{\partial x_{hs}} \cdot \frac{z_{hs}\varphi}{r_{hs}} + \eta_h \frac{\partial}{\partial y_{hs}} \cdot \frac{z_{hs}\varphi}{r_{hs}} + \zeta_h \frac{\partial}{\partial z_{hs}} \cdot \frac{z_{hs}\varphi}{r_{hs}}\right) \quad (19c)$$

Wir sehen also, dass die Anziehungskraft eine lineare Funktion der Verschiebung ist; im allgemeinen hat sie aber nicht dieselbe Richtung; folglich stellen unsere Formeln (19a, b, c) einen Ansatz zur Erklärung der Dielektrizitätskonstante in Krystallen dar. Diese Vorstellung ist dabei viel ungezwungener als diejenige der *Drude*schen Theorie, wo die Einführung der ellypsoidalen Form des positiven Elektrons unvermeidbar ist.[2])

6. Für isotrope Körper haben wir:

$$\begin{aligned} X_{hs} &= -e_h e_s \xi_s \Phi_s \\ Y_{hs} &= -e_h e_s \eta_s \Phi_s \\ Z_{hs} &= -e_h e_s \zeta_s \Phi_s \end{aligned} \quad (20)$$

Von der Funktion Φ_s kann man behaupten, dass sie von der Dichte der Elektronen abhängt. Das Gesetz dieser Abhängigkeit kann theoretisch nur durch die Auswertung der oben betrachteten Summen berechnet werden. Annäherungsweise kann man aber annehmen, dass Φ_s eine lineare Funktion der Dichte ist. Man verleiht diesem Ansatz eine physikalische Bedeutung, wenn man den konstanten Anteil von Φ_s den Elektronen desjenigen Moleküls zuschreibt, in welchem sich das Elektron h befindet, den mit der Dichte proportionalen Anteil dagegen den Elektronen anderer Moleküle. Denn man kann annehmen, dass die Entfernung der Elektronen im Molekül nicht merklich durch die Änderung der Dichte beeinflusst wird, dagegen wohl die Entfernung der Moleküle voneinander. Bezeichnet man mit M das Molekulargewicht der Substanz, mit L die Zahl der Moleküle in einem Grammmolekül, so ist die Zahl der s-Elektronen in einem Molekül gleich $P_s \frac{M}{L}$; die Zahl der Elektronen in den anderen Molekülen kann man aber offenbar gleich $P_s d$ setzen, so dass wir schreiben können:

$$\Phi_s = P_s\left(\frac{M}{L}\tau + d\sigma\right) = P_s \Phi \quad (21)$$

wo nun τ und σ universelle Konstanten sind und die Funktion Φ für alle Elektronenarten desselben Körpers die gleiche Gestalt besitzt.

Im folgenden wollen wir uns aber nicht unbedingt an die Formel (21) halten; vielmehr wird eine allgemeinere Abhängigkeit von der Dichte angenommen und zwar sei:

$$\Phi_s = P_s (d\sigma + \varphi_0) \quad (22)$$

wo unter φ_0 alle in d nicht lineare Glieder verstanden sind.

7. Auf Grund dieser Betrachtungen können wir nun schreiben, indem wir noch die Gleichheit aller Ladungen berücksichtigen:

$$\begin{aligned} \varphi_h &= e^2 \Sigma P_s \Phi \\ \varphi_{s,h} &= -e^2 P_s \Phi \end{aligned} \quad (23)$$

[2]) Siehe *W. Voigt*, Magneto- und Elektrooptik. S. 68, 69.

Daher nimmt die Gleichgewichtsbedingung die einfache Form an:

$$eE = r_h b_h - e^2 \Phi \Sigma P_s r_s, \tag{24}$$

daraus folgt in derselben Weise, wie früher:

$$r_h b_h = r_k b_k \tag{25}$$

d. h. die Verschiebung des Elektrons ist seiner quasielastischen Kraft umgekehrt proportional.

Wir führen noch

$$a_h = \frac{b_h}{e^2} \tag{26}$$

ein. Dadurch bekommt nun die Dielektrizitätskonstante folgende bemerkenswerte Form:

$$\varepsilon = 1 + 4\pi d \frac{\Sigma \frac{P_h}{a_h}}{1 - \Phi \Sigma \frac{P_h}{a_h}} \tag{27}$$

woraus auch folgt:

$$\frac{\varepsilon - 1}{d} = 4\pi \frac{\Sigma \frac{P_h}{a_h}}{1 - \Phi \Sigma \frac{P_h}{a_h}} \tag{28}$$

Dies ist unsere Grundformel. Aus ihr leitet man eine der *Lorentz-Lorenz*schen analoge Formel ab, indem man Φ aus (22) einführt. Dann folgt:

$$\frac{\varepsilon - 1}{d\left(\varepsilon + \frac{4\pi - \sigma}{\sigma}\right)} = \frac{4\pi\sigma \Sigma \frac{P_h}{a_h}}{1 - \varphi_0 \Sigma \frac{P_h}{a_h}} \tag{29}$$

Nimmt man an, dass φ_0 verschwindet, so bekommt man die *Lorentz-Lorenz*sche Formel mit dem einzigen Unterschied, dass in dieser $\sigma = \frac{4\pi}{3}$ gesetzt wird. In unserer Formel liegt also die Erklärung der Tatsache, dass die *Lorentz-Lorenz*sche Formel nicht genau gilt. Dies wird aber später auf Grund der experimentellen Ergebnisse ausführlich analysiert.

Einen Spezialfall unserer Formel erhalten wir, wenn wir die Entfernung der Moleküle so gross annehmen, dass Φ zu einer konstanten wird. Dies trifft für Gase sehr genau zu; für diese gilt nämlich:

$$\frac{\varepsilon - 1}{d} = \text{const.}$$

Setzen wir endlich $\Phi = 0$, so bekommen wir die Formel der *Drude*schen Theorie; sie ist also in unserer Theorie als ein Spezialfall enthalten.

8. Wir gehen nunmehr zur Betrachtung der optischen Erscheinungen über. Dazu müssen wir die Verschiebung r_h aus den Bewegungsgleichungen des Elektrons h bestimmen; diese sind ihrerseits durch die Anwendung des *D'Alembert*schen Prinzips aus den Gleichgewichtsbedingungen zu bekommen. In dieser Weise erhalten wir:

$$e\,E = e^2\,a_h\,r_h + m_h\,\frac{d^2\,r_h}{dt^2} \tag{31}$$

für die *Drude*sche Theorie und

$$e\,E = e^2\,a_h\,r_h + m_h\,\frac{d^2\,r_h}{dt^2} - e^2\,\Sigma\,r_s\,\Phi_s \tag{31'}$$

für die *Lorentz*sche Theorie; dabei bedeutet m_h die Masse des Elektrons h; seine Ladung ist wieder gleich e angenommen. Die partikulare Lösung dieser Gleichungen für den stationären Schwingungszustand des Elektrons lautet;

$$r_h = F_h\,e^{-2\pi\,i\,\frac{t}{T}}$$

Hier ist T die Schwingungsperiode der äusseren Kraft E.

Führt man diese Lösung in (31) und (31') ein, so bekommt man:

$$e\,E = \left(e^2\,a_h - \frac{4\pi^2\,m_h}{T^2}\right) r_h \tag{32}$$

$$e\,E = \left(e^2\,a_h - \frac{4\pi^2\,m_h}{T^2}\right) r_h - e^2\,\Sigma\,\Phi_s\,r_s. \tag{32'}$$

Wie man sieht, unterscheiden sich diese Gleichungen von den Gleichungen des Gleichgewichts nur dadurch, dass hier statt a_h der Ausdruck $a_h - \frac{4\pi^2\,m_h}{e^2\,T^2}$ vorkommt. Wir brauchen also keine weiteren Rechnungen anzustellen, sondern können direkt schreiben:

$$\frac{\varepsilon - 1}{d} = \frac{n^2 - 1}{d} = 4\pi\,e^2\,\Sigma\,\frac{P_h}{e^2\,a_h - \frac{4\pi^2\,m_h}{T^2}} = 4\pi\,\Sigma\,\frac{P_h}{A_h} \tag{33}$$

$$\frac{n^2 - 1}{d} = 4\pi\,\frac{\Sigma'\frac{P_h}{A_h}}{1 - \Phi\,\Sigma\,\frac{P_h}{A_h}} \tag{33'}$$

wobei also

$$A_h = a_h - \frac{4\pi^2\,m_h}{e^2\,T^2}$$

ist. Wir führen noch die Eigenschwingungsperiode des Elektrons ein; diese ist:

$$T_h = \frac{2\pi}{e}\sqrt{\frac{m_h}{a_h}}$$

Dann nehmen unsere Formeln folgende Gestalt an:

$$\frac{n^2-1}{d} = \frac{e^2}{\pi} \Sigma \frac{P_h}{m_h (T_h^{-2} - T^{-2})} \tag{34}$$

$$\frac{n^2-1}{d} = \frac{e^2}{\pi} \frac{\Sigma \frac{P_h}{m_h (T_h^{-2} - T^{-2})}}{1 - \frac{e^2}{4\pi^2} \Phi \Sigma \frac{P_h}{m_h (T_h^{-2} - T^{-2})}} \tag{34'}$$

9. Von diesen Formeln ist eigentlich nur diejenige, welche die *Drude*sche Theorie betrifft, mit der Erfahrung verglichen worden und zwar am häufigsten in der Form der sog. *Ketteler-Helmholtz*schen Dispersionsformel, d. h. in der Gestalt:

$$n^2 = -A' T^2 + A + BT^{-2} + CT^{-4}$$

Für die *Planck*sche Formel ist eine Reihenentwicklung unbekannt. Man sieht übrigens leicht ein, dass sie dieselbe Gestalt haben muss; denn die *Ketteler-Helmholtz*sche Formel hat schon die allgemeinste Gestalt, welche eine Funktion von T^2 besitzen kann; natürlich würden dann die Koeffizienten der Entwicklung von (34') eine andere Bedeutung haben, als diejenige von (34).

Dass in der Anwendung solcher Interpolationsformeln eine gewisse Willkür liegt, ist klar. Ein besserer Weg würde im direkten Vergleich der Formeln (34) und (34') mit der Beobachtung bestehen. Dies ist aber nur dann möglich, wenn man die Zahl der Elektronenarten des Körpers kennt, oder wenn man Annahmen darüber macht. Diese Annahmen laufen wesentlich darauf hinaus, dass nur wenige Elektronenarten vorhanden sind, und zwar hauptsächlich ultrarote und ultraviolette.

Zuweilen zieht man noch sehr weit liegende ultrarote und sehr weit liegende ultraviolette Eigenschwingungen in Betracht. Für die ersteren sind nun die betreffenden Summenglieder

$$\frac{P_h}{m_h (T_h^{-2} - T^{-2})} = -\frac{P_h T^2}{m_h}$$

zu setzen, wodurch die Formeln (34), (34') etwas einfacher werden. Was aber die Annahme sehr weit liegender ultravioletter Eigenschwingungen anbetrifft, so sieht man leicht, dass

$$\frac{P_h}{m_h (T_h^{-2} - T^{-2})} = 0$$

anzunehmen ist, da ja dann $T_h^{-2} = \infty$ wird. Der Einfluss dieser Elektronengattungen ist also gleich Null. Nichtsdestoweniger begegnet man in der Literatur oft der Behauptung, dass dieser Einfluss existiere. So hat z. B. *Drude* die Differenz zwischen seiner Theorie und der Erfahrung in der Dispersion des Quarzes durch das Heranziehen von

diesen Elektronengattungen erklärt.[1]) Man kann nämlich die Formel (34) in der Gestalt schreiben:

$$\frac{n^2-1}{d} = 4\pi \Sigma \frac{P_h}{A_h} = 4\pi \Sigma \frac{P_h}{a_h} + \frac{e^2}{\pi} \Sigma \frac{P_h T_h^4}{m_h (T^2 - T_h^2)} \qquad (35)$$

in welcher sie der Formel (29) von *Drude* (l. c. S. 374) gleichwertig ist. Setzt man hier $T = 0$, so wird $n = 1$ und die Formel nimmt die Gestalt an:

$$4\pi \Sigma \frac{P_h}{a_h} = \frac{\varepsilon - 1}{d} = \frac{e^2}{\pi} \Sigma \frac{P_h T_h^2}{m_h} \qquad (36)$$

welche der Gleichung (30) von *Drude* entspricht. Sie ist aber durch die Erfahrung nicht bestätigt, es ist nämlich die linke Seite grösser, als die rechte. *Drude* sagt nun: «Diese Differenz wird veranlasst durch Molekülgattungen, die so weit im Ultravioletten liegen, dass man für sie $T_h = 0$ setzen kann.» (l. c. S. 375). Aber dass $T_h = 0$ ist, ist ja durch $d_h = \infty$ bedingt, also verschwindet das betreffende Glied auch in der Dielektrizitätskonstanten.

10. Man wird daher diese Erklärung für unzulässig halten müssen. Es entsteht aber die Frage, wie man doch die Erscheinung erklären kann, und wir wollen zeigen, dass dies auf Grund der *Planck*schen Theorie ungezwungen geschieht. Dazu wollen wir die *Planck*sche Formel (34') umformen, indem wir sie nach Potenzen von Φ entwickeln:

$$\frac{n^2-1}{d} = \frac{4\pi S}{1 - \Phi S} = (S + \Phi S^2 + \cdots\cdots) 4\pi \;\Big|\; S = \frac{e^2}{4\pi^2} \Sigma \frac{P_h}{m_h (T_h^{-2} - T^{-2})}$$

Dies ist möglich, wenn man $\Phi S < 1$ voraussetzt. Beschränken wir uns auf die ersten zwei Glieder der Entwickelung, und formen nun S um, wie in (35). Dann folgt:

$$\frac{n^2-1}{d} = \frac{\varepsilon - 1}{d} + \frac{e^2}{\pi} \Sigma \frac{P_h T_h^4}{m_h (T^2 - T_h^2)} + \Phi S^2 . 4\pi \qquad (35')$$

Nun sieht man, dass in der *Drude*schen Theorie das positive Glied $4\pi \Phi S^2$ vernachlässigt worden ist; dadurch wird das Summenglied $\frac{e^2}{\pi} \Sigma \frac{P_h T_h^4}{m_h (T^2 - T_h^2)}$ grösser ausfallen. Für den Quarz besteht es aber aus 3 Gliedern (*Drude*, Optik. S. 374), wovon nur eines sich auf die ultraviolette Schwingung bezieht, die zwei andern dagegen auf die ultraroten. Daher ist ihre Gesamtsumme negativ[2]) und ihr absoluter Betrag wird

[1]) Lehrbuch der Optik. 1906, S. 375. Denselben Fehler macht auch *Martens*, Ann. d. Physik. *6*. S. 612 (1901) und viele andere.

[2]) Die Dielektrizitätskonstante des Quarzes ist 4,58, also $\sqrt{\varepsilon} = 2{,}14$, der Brechungsindex aber für sichtbares Licht höchstens 1,54; es muss also das in der Rede stehende Summenglied negativ sein. Für andere von *Drude* angeführten Krystalle gilt das auch: Silvin hat $\sqrt{\varepsilon} = 2{,}3$; $n = 1{,}5$; Flussspat $\sqrt{\varepsilon} = 2{,}6$, $n = 1{,}43$; Steinsalz $\sqrt{\varepsilon} = 2{,}4$, $n = 1{,}54$. Die Zahlen sind den Tabellen von *Landolt und Börnstein* 1905, S. 625—628 entnommen.

also bei der Vernachlässigung von $4\pi\Phi S^2$ verkleinert; und dies gilt natürlich auch im Falle $T = 0$, wodurch die gesuchte Erklärung gegeben ist.

Wir sehen also, dass in diesem Falle die *Planck*sche Theorie entschieden der *Drude*schen überlegen ist.

11. Es bleibt uns noch die Additivitätseigenschaften der Formeln (34), (34') zu besprechen. Haben wir eine Mischung von n Stoffen, welche p_1 Gramm vom ersten, p_2 vom zweiten, p_n Gramm vom n—ten Stoff enthält, so ist offenbar die Zahl P_{h_n} der Elektronen der Gattung h_n:

$$P_{h_n} = \frac{P_h \cdot p_h}{\Sigma p_h} = \frac{P_h\, p_h}{p}$$

Daher nimmt die *Drude*sche Formel (34) die Form an:

$$\frac{n^2-1}{d} = 4\pi\Sigma\frac{P_{h_1}}{A_h} + 4\pi\Sigma\frac{P_{h_2}}{A_h} + \cdots 4\pi\Sigma\frac{P_{h_n}}{A_h} =$$

$$= \frac{p_1}{p}\,4\pi\Sigma\frac{P_{h_1}}{A_h} + \frac{p_2}{p}\,4\pi\Sigma\frac{P_{h_2}}{A_h} + \cdots = \frac{1}{p}\,\Sigma\, p_h \left(\frac{n^2-1}{d}\right)_h \quad (37)$$

In $\left(\frac{n^2-1}{d}\right)_n$ hat man unter n und d diejenigen Grössen zu verstehen, welche dem Körper n charakteristisch wären, wenn er sich in dem Volumen der Mischung allein befände. Ist weiter $\left(\frac{n^2-1}{d}\right)_n$ für jeden Körper der Mischung von der Dichte unabhängig, so kann man ihn mit dem betreffenden Ausdruck vertauschen, den man aus den Beobachtungen am reinen Körper n gewonnen hat. Dann gilt die *Wüllner*sche Mischungsformel:

$$p\,\frac{n^2-1}{d} = \Sigma\, p_h\,\frac{n_h^2-1}{d_h} \quad (38)$$

Analogerweise würden wir aus der *Planck*schen Theorie eine Mischungsregel bekommen, wenn wir zunächst die Formel (34') in der Gestalt schreiben:

$$\frac{n^2-1}{d + \frac{\Phi}{4\pi}(n^2-1)} = 4\pi\,\Sigma\frac{P_h}{A_h}$$

Dann lautet die Mischungsregel:

$$p\,\frac{n^2-1}{d + \frac{\Phi}{4\pi}(n^2-1)} = \Sigma\, p_h\,\frac{n_h^2-1}{d_h + \frac{\Phi}{4\pi}(n_h^2-1)} \quad (38')$$

wenn wir auch in diesem Falle annehmen, dass $\frac{n^2-1}{d + \frac{\Phi}{4\pi}(n^2-1)}$ für jeden Körper von der Dichte unabhängig ist. Die Abweichungen von diesen Mischungsformeln werden weiter unten besprochen werden.

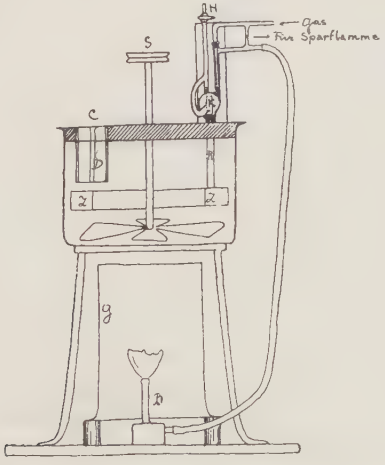
Ich möchte endlich noch bemerken, dass die Formel (38') in sich die *Drude*sche und die *Lorentz-Lorenz*sche enthält.

§ 2. Experimenteller Teil.

Um zu prüfen, ob die Theorie mit der Erfahrung übereinstimmt, müssen wir Brechungsexponenten und Dichten bei verschiedenen Temperaturen kennen. Solche Angaben sind zwar reichlich in der Literatur vorhanden, aber gewöhnlich hat man an demselben Körper entweder nur die Dichte oder nur die Brechung bestimmt, überdies ist oft die Zahl der Temperaturintervalle klein[1]). Bei der Empfindlichkeit von n und d gegenüber Verunreinigungen und Temperatur ist es aber für die Berechnung unentbehrlich, die beiden Grössen an derselben Substanz und mit demselben Thermometer zu bestimmen und zwar für möglichst viele Temperaturintervalle. Aus diesen Gründen hielt ich für nötig, solche Bestimmungen selbst auszuführen.

1. Da der Brechungsindex und die Dichte für möglichst verschiedene Temperaturen bestimmt werden mussten, so handelte es sich in erster Linie darum, einen Thermostaten zu konstruieren, welcher leicht und genau konstante Temperaturen zu liefern vermag. Nach mehreren gescheiterten Versuchen bin ich zu folgender Konstruktion gelangt.

Es wurde ein 4,5 l. haltendes Wasserbad 16,5 cm hoch und 22 cm im Durchmesser auf ein hohes Stativ gestellt und mit einem Deckel versehen. An diesem Deckel wurden folgende Einrichtungen angebracht:



a) die Öffnung C mit einem Korb D aus Blechstreifen zur Einführung des Pyknometers;

b) das ringförmige Luftgefäss L aus dünnem Messingblech, das mittelst des Rohres R zum Thermostaten führte;

c) der Schraubenrührer S.

[1]) Siehe z. B. Tabellen von *Landolt und Börnstein*, 1905, S. 673 ff.

Der Thermostat bestand aus einer U-Röhre; der Hahn H diente zur Regulierung der Luftmenge in dem Ringgefäss L; endlich stellt der Kopf K eine Schutzvorrichtung dar gegen das Eindringen des Quecksilbers in L. Der Brenner B wurde mit dem Glas G ohne Boden vor dem Luftzug geschützt.

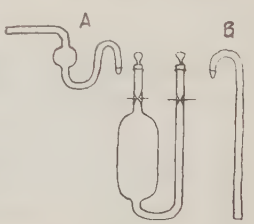
Die Einstellung des Apparates auf irgend eine Temperatur geschieht sehr einfach: man öffnet den Hahn H, zündet den Brenner B an und wartet bis die gewünschte Temperatur fast erreicht wird; dann schliesst man den Hahn; dadurch beginnt der Thermostat zu funktionieren, und die konstante Temperatur stellt sich bald ein, nachdem sie noch um etwa 1° gestiegen ist. Natürlich ist dabei das Rühren unentbehrlich.

Die Messungen mit dem *Beckmann*schen Thermometer ergaben, dass die Schwankungen der Temperatur 0,02° nicht übersteigen.

2. Derselbe Apparat wurde auch für die Erwärmung des Refraktometers benutzt und zwar in folgender einfacher Weise. Durch das kräftige Rühren entsteht im Bade ein Wasserwirbel; man kann nun seine Energie dazu benutzen, um das warme Wasser durch das Refraktometer zu schicken. Man sucht dazu durch Probieren zwei Stellen im Wirbel, in welchen die Druckdifferenz am grössten ist; an diesen Stellen befestigt man zwei Röhren, deren aus dem Wasser herausragende Enden mit dem zu erwärmenden Refraktometer verbunden sind; wird nun diese ganze Leitung vollständig mit Wasser gefüllt, so reicht die Druckdifferenz aus, um das Wasser durch das Refraktometer mit der Geschwindigkeit ca. 4—6 cm sec^{-1} zu treiben.

Für die Unterhaltung der konstanten Temperatur im Refraktometer ist bei einer solchen Anordnung notwendig, dass diese Geschwindigkeit konstant bleibt, da ja von ihr die Grösse der Abkühlung in der Leitung zum Refraktometer abhängt. Es muss daher auch der Rührer S eine konstante Geschwindigkeit besitzen. Er wurde mit einer Wasserturbine getrieben, und die Druckschwankungen in der Wasserleitung machten sich unangenehm geltend; bei der Nachtarbeit waren sie jedoch so klein, dass die Temperatur im Refraktometer genügend lange Zeit etwa bis auf 0,07° konstant blieb. Später habe ich einen Heissluftmotor anzuwenden versucht, aber dadurch keine bessere Konstanz erzielt.

3. Zur Bestimmung der Dichte diente das hier abgebildete Pyknometer von ca. 40 ccm Volumen. Es hat folgende Vorteile: es kann so tief eingetaucht werden, dass die Einstellmarken ziemlich tief unter dem Wasser sind und dadurch die zu untersuchende Flüssigkeit gleichmässig erwärmt wird; dabei ist auch jede Gefahr ausgeschlossen, dass das Wasser in das Pyknometer eindringt, wie es bei allen Pyknometern,



die die Marken an der Kapillare auf dem Stöpsel haben, vorkommen kann. Ferner lässt sich ein derartiges Pyknometer leicht reinigen und füllen mittelst der Röhren A und B. Das Pyknometer wurde mit Wasser für die Temperaturen von 6° bis 80° kalibriert.

4. Die Brechungsexponenten wurden mit dem *Pulfrich*schen Refraktometer bestimmt. Da der Apparat schon sehr bekannt ist, so bemerke ich nur folgendes. Bei niederen Temperaturen beschlägt sich diejenige Seite des Glaswürfels, wo die Lichtstrahlen austreten, mit Tau, und zwar ungleichmässig, was auf ungleichmässige Erwärmung des Glaswürfels hindeutet. Bei hohen Temperaturen, etwa von 45° an, nehmen die Diffusionsströmungen, die durch diese ungleichmässige Erwärmung verursacht sind, so stark zu, dass die Grenze des Strahlenbündels, die zur Einstellung des Fadenkreuzes dient, verschwommen wird, und die Beobachtungen werden sehr ungenau. Dies lässt sich umgehen, indem man die Blende an dem Kopf des Fernrohres so dreht, dass möglichst alle diffusen Strahlen abgeblendet werden; das Zeichen dafür ist das Auftreten der Fraunhoferschen Beugungserscheinungen[1]), welche davon herrühren, dass der Rand der Öffnung im Kopfe des Fernrohres bis auf das streifende Strahlenbündel gekommen ist; weiteres Drehen des Kopfes vermindert nur die Helligkeit des Gesichtsfeldes, weil dadurch eben ein Teil der streifenden Strahlen abgeblendet wird.

5. Zur Ermittelung der Temperatur bei den Bestimmungen sowohl der Dichte als der Brechung habe ich zwei in $^1/_5$° geteilte Thermometer verwendet, das eine zwischen 5° und 45°, das andere zwischen 45° und 75°: beide wurden mit einem geaichten Normalthermometer verglichen, wobei noch die Korrektion wegen des herausragenden Fadens angebracht wurde. Die Konstanz ihrer Angaben wurde durch die nachträgliche Vergleichung mit demselben Normalthermometer bewiesen. Die Ablesungen der Temperatur geschahen mit der Lupe gegen einen Spiegel.

6. Folgende Flüssigkeiten wurden untersucht:

Benzol aus Benzoësäure von *E. Merck* bezogen;

Chlorbenzol von *E. Merck*;

Fluorbenzol von *E. Merck*;

Aceton aus Aceton-natrium bisulfurosum von *E. Merck:*

Anilin aus Sulfat von *G. Kahlbaum*;

zwei d-Weinsäurelösungen 11,64% und 37,48% (nach Gewichtsgehalt) ebenfalls aus einem Präparat von *G. Kahlbaum* dargestellt.

Eine besondere Reinigung dieser Flüssigkeiten wurde nicht unternommen, ausser beim Anilin, das ich destillieren musste, da es gelb war; das Destillat war ganz farblos und blieb bei der Aufbewahrung in zuge-

---

[1]) Sie sind besonders scharf an Hα-Linie.

schmolzenen evakuierten Gefässen monatelang ohne merkliche Veränderung. Von der Reinheit des Benzol wird das nötige später angegeben.

7. Fehlerquellen der Dichtebestimmungen. Zur Bestimmung der Dichte muss man ausser der Temperaturablesung noch drei Wägungen des Pyknometers machen, leer, mit Wasser und mit der zu untersuchenden Flüssigkeit. Die Temperatur konnte bis auf 0,04° genau abgelesen werden; die Wägungen sind bis auf 0,0005 gr genau ausgeführt. Den Fehler einer einzelnen Beobachtung können wir folgendermassen schätzen: es sei q das Gewicht des Wassers, p das Gewicht der zu untersuchenden Flüssigkeit im Pyknometer, beide auf den leeren Raum reduziert; dann ist die Dichte der Flüssigkeit gleich $\frac{p}{q}$ und der begangene Fehler:

$$\frac{p}{q} - \frac{p + \Delta p}{q + \Delta q} = \frac{p\,\Delta q - q\,\Delta p}{q^2}$$

also im ungünstigsten Falle:

$$\frac{p + q}{q^2} \cdot 0{,}0005$$

Nehmen wir nun für p die grösste in unsern Bestimmungen vorhandene Zahl 1,2 q; dann folgt, da q etwa 40 gr betrug, für den Fehler 0,00003. Da ferner die Änderung der Dichte auf 1° bei allen von mir untersuchten Flüssigkeiten nicht über 0,0012 stieg, so macht die Ungenauigkeit der Temperaturablesungen einen Fehler:

$$0{,}0012 \,.\, 0{,}04 < 0{,}00005$$

d. h. einen viel grösseren, als derjenige, der durch die Wägungen verursacht wurde. Hier liegt die Hauptschwierigkeit der genauen Dichtebestimmungen; man sieht auch, dass eine Angabe der Dichte in 5 Decimalen nur dann einen Sinn hat, wenn man die Temperatur bis auf 0,01° angibt. Das wird aber manchmal vergessen, und wenn ich selbst im Folgenden immer 5 Stellen angebe, so geschieht das nur, um die Fehler der Berechnungen unter den Beobachtungsfehlern zu halten. Es folgt auch daraus, dass man bei Dichtebestimmungen besonders dafür Sorge tragen muss, dass die Flüssigkeit im Pyknometer möglichst genau die Temperatur des Bades annimmt. Dazu muss das Pyknometer möglichst lange im Bade stehen, was aber für die meist leicht verdampfenden Substanzen eine andere Fehlerquelle vermuten lässt, — dann könnte die Flüssigkeit ihre Zusammensetzung ändern, wenn sie unrein, oder gar eine Lösung ist. Um diese Fehlerquelle schätzen zu können, habe ich die Dichte einer meiner Weinsäurelösungen bei hoher Temperatur zweimal bestimmt, einmal schnell, das andere mal nach zweistündigem Stehen im Thermostat. Da dabei eine Gewichtsänderung des Pyknometers mit der Lösung nicht auftrat, so ist diese Fehlerquelle ohne Bedeutung. Wenn aber die

Flüssigkeit so schnell verdampft, dass ihr Niveau unter die Marken des Pyknometers fällt, ehe sie die Temperatur des Bades annimmt, so wird die Bestimmung des spezifischen Gewichtes sehr ungenau. Denn dann muss man das Pyknometer nachfüllen, was in dem Bade schwer zu machen ist, man kann nämlich leicht ein kleines Luftbläschen nicht bemerken; wenn man aber das Pyknometer so aufhebt, dass man die Stellen, wo sich die Luftblasen sammeln, ausserhalb des Wassers im Bade bekommt, so tritt Abkühlung des Pyknometers ein, welche nach dem oben gesagten grosse Fehler verursachen kann.

8. Fehlerquellen der Brechungbestimmungen. Die Genauigkeit der Einstellung auf eine Spektrallinie ist im *Pulfrich*schen Apparat etwa 0,1', was in dem Brechungsindex 0,00001 ausmacht; die Einstellung auf die Kreisteilung ist ungenauer und der Fehler beträgt hier 0,4' d. h. 0,00004 in dem Brechungsexponenten; da nun für seine Bestimmung beide Einstellungen nötig sind, so beträgt der grösstmögliche Fehler 0.00005. Die Genauigkeit der Temperaturablesung ist, wie oben, 0,04°; der Temperaturkoeffizient der Brechung ist aber viel kleiner, als derjenige der Dichte, nämlich $< 0{,}00062$; der Fehler in dem Brechungsexponent ist also $< 0{,}00003$, so dass der Gesamtfehler nicht 0,00008 übersteigt. Die Hauptfehlerquellen liegen aber in ganz anderen Umständen; es ist nämlich die Temperatur der Flüssigkeit und des Glaswürfels, wie oben erwähnt, verschieden von derjenigen, die das Thermometer zeigt; ferner merkt man eine Temperaturänderung später, als sie tatsächlich eintritt; die Ursache davon liegt in der Trägheit des Thermometers. Aber die grössten Fehler liegen in den Änderungen der zu untersuchenden Flüssigkeiten durch Verdampfung, da ja fast keine Flüssigkeit so rein sein kann, dass die Verdampfung auf eine so kleine Menge keinen Einfluss ausübe, die das Gefässchen des *Pulfrich*schen Apparates enthalten kann. Dabei hilft auch der möglichst sorgfältige Verschluss nur wenig, was durch die Konstruktion des Apparates bedingt ist. Dadurch sind Beobachtungen besonders für Lösungen erschwert, und man bedarf besonderer Kunstgriffe, um diese Schwierigkeiten zu überwinden. Bei den Beobachtungen mit den Weinsäurelösungen habe ich die Flüssigkeit vorsichtig mit einer Schicht Paraffinöl bedeckt; wenn aber die Wände des Gefässchens nur ein wenig feucht sind, so kriecht die Lösung zwischen der Ölschicht und der Wand herauf, und die Beobachtungen werden auch falsch; sind aber die Wände gut getrocknet, so verläuft die Beobachtung ohne Schwierigkeiten. Man könnte auch nach *Bender*[1]) die schon auf die Temperatur des Refraktometers erwärmte Flüssigkeit in das Gefässchen bringen und dann schnell die Beobachtung anfangen; dabei wird aber

[1]) Ann. d. Phys. *2,* S. 182 (1900).

offenbar die Bestimmung der Temperatur der Flüssigkeit noch unsicherer, und ausserdem muss man die beobachteten Zahlen auf die Anfangszeit extrapolieren.

Derselbe Umstand macht sich auch stark geltend, wenn die Flüssigkeit unrein oder hygroskopisch ist. Besonders ausgeprägt ist es von mir am Fluorbenzol bemerkt worden, und tatsächlich habe ich durch fraktionierte Destillation nachweisen können, dass es stark unrein war. Leider waren die einzelnen Fraktionen zu klein, um mit ihnen die erforderliche Zahl Bestimmungen ausführen zu können.

Eine andere beachtenswerte Fehlerquelle wird dadurch bedingt, dass das Gefässchen mit einem Kitt an den Glaswürfel des Refraktometers befestigt werden muss; die Flüssigkeit kann ihn auflösen und dadurch ihre optischen Eigenschaften ändern. Dies kommt besonders bei höheren Temperaturen zur Geltung, und nur nach mehrerem Versuchen habe ich die passenden Kitte gefunden, — Siegellack für wässerige Lösungen, das sog. Syndetikon für andere Flüssigkeiten; ausserdem musste das Gefässchen nach dem Aufkitten so lange mit der zu untersuchenden Substanz bei höherer Temperatur ausgezogen werden, bis eine frische Portion keine Änderung mehr mit der Zeit zeigte.

Was nun von diesen Fehlern übrig bleibt, wenn man die genannten Vorsichtsmassregeln beachtet, kann man von vorneherein nicht sagen. Einen gewissen Aufschluss darüber gibt der Vergleich der beobachteten und der interpolierten Zahlen: man sieht daraus, dass diese Fehler die Ablesungsfehler nicht übersteigen.

9. Ich lasse nun die Dichten der von mir untersuchten Flüssigkeiten folgen; dabei sei die Temperatur mit t, die Dichte mit d, und die Differenz zwischen den beobachteten und den unten angeführten graphisch interpolierten Zahlen mit △ bezeichnet; dieses △ ist in Einheiten der 5. Decimale angegeben.

Benzol.			Chlorbenzol.			Fluorbenzol.		
t	d	△	t	d	△	t	d	△
18,6	0,88062	1	7,1	1,11416	8	18,2	1,02369	1
26,8	0,87191	1	16,1	1,10446	—3	28,4	1,01144	—3
35,2	0,86300	—2	25,5	1,09442	6	36,5	1,00177	—4
41,9	0,85589	2	33,6	1,08572	4	47,8	0,98817	10
49,3	0,84801	7	41,9	1,07677	3	59,5	0,97348	—7
57,5	0,83889	2	49,8	1,06805	—10	71,1	0,95910	—23
63,5	0,83218	—3	57,1	1,06008	—1	75,1	0,95352	25
71,2	0,82361	5	65,2	1,05112	2			
74,4	0,82002	8	72,0	1,04371	6			
			75,7	1,03944	—5			

Anilin.

t	d	△
7,0	1,03279	2
18,8	1,02271	—2
26,6	1,01613	1
34,5	1,00932	1
41,6	1,00316	—1
47,3	0,99821	1
53,9	0,99242	—6
60,5	0,98664	1
68,1	0,97992	
74,5	0,97427	

Aceton.

t	d	△
14,0	0,80703	0
20,4	0,79984	—2
27,5	0,79180	1
34,7	0,78359	—5
41,8	0,77537	7
47,3	0,76883	—3
52,0	0,76323	—5

Weinsäure 11,64 %.

t	d	△
7,3	1,05599	0
16,3	1,05369	—1
24,5	1,05098	3
31,8	1,04820	1
38,3	1,04547	0
44,9	1,04222	—6
52,1	1,03848	

Weinsäure 37,48 %.

t	d	△
6,1	1,19756	0
16,2	1,19213	2
24,2	1,18750	—1
31,7	1,18300	3
39,4	1,17810	7
46,4	1,17336	—18
53,3	1,16899	5
59,8	1,16464	0
66,5	1,15972	—15

Wie man aus den △ sieht, übersteigen die Fehler nur selten den auf der Wägung und auf der Temperaturablesung beruhenden; seine Grösse ist ja $0{,}00005 + 0{,}00003 = 0{,}00008$; nur bei Fluorbenzol sind sie zu gross, was eben in seiner schnellen Verdampfung eine Erklärung findet. Durch denselben Umstand muss die Abweichung in der Dichte der 37,48 prozentigen Weinsäure erklärt werden; dagegen muss man annehmen, dass die grosse Abweichung bei 46,4° in dem ungenügend langen Stehen im Thermostat ihren Grund hat.

10. In den folgenden Tabellen sind nun Beobachtungen der Brechungen angeführt; die Differenzen △ zwischen den beobachteten und den graphisch interpolierten Zahlen sind wieder in den Einheiten der 5. Decimalen angegeben:

Benzol.

Hα			Na			Hβ		
t	n	△	t	n	△	t	n	△
10,3	1,50267	6	10,3	1,50738	7	10,3	1,51958	11
16,8	1,49861	—2	16,9	1,50318	—4	16,7	1,51531	—7
26,3	1,49285	3	26,0	1,49762	0	26,2	1,50938	—1
35,1	1,48740	—3	34,9	1,49208	—1	35,1	1,50377	—1
42,9	1,48263	1	43,2	1,48696	+1	43,2	1,49868	0
52,1	1,47689	0	52,1	1,48144	4	52,1	1,49292	—2
61,7	1,47096	—1	62,3	1,47496	—7	61,7	1,48671	—5
68,1	1,46682	—13	68,7	1,47091	—10	68,4	1,48242	5
73,5	1,46349	0	73,6	1,46797	7	73,4	1,47901	—8

Chlorbenzol.

Hα			Na			Hβ		
t	n	△	t	n	△	t	n	△
11,3	1,52402	—7	11,3	1,52878	3	11,3	1,54118	4
18,6	1,52021	0	18,8	1,52492	2	18,7	1,53724	—2
26,8	1,51599	—4	26,9	1,52069	—3	26,8	1,53292	—8
33,5	1,51263	1	33,6	1,51730	2	33,3	1,52960	0
42,0	1,50826	0	42,0	1,51297	3	42,0	1,52499	—4
50,0	1,50419	8	50,0	1,50875	0	50,0	1,52081	5
58,1	1,49986	—10	58,1	1,50449	—3	58,1	1,51640	1
66,7	1,49545	2	66,8	1,49996	—2	66,7	1,51167	—1
75,2	1,49105	4	75,1	1,49559	1	75,1	1,50717	—2

Fluorbenzol.

Hα			Na			Hβ		
t	n	△	t	n	△	t	n	△
8,4	1,46736	—2	8,5	1,47129	—10	8,5	1,48148	—30
18,1	1,46237	0	18,4	1,46631	—3	18,2	1,47675	3
21,7	1,46056	1	21,6	1,46461	0	21,6	1,47496	0
26,4	1,45804	—6	26,5	1,46201	5	26,5	1,47232	0
27,9	1,45727	—4	28,0	1,46108	—5	28,0	1,47140	—10
33,4	1,45446	10	35,1	1,45728	0	33,3	1,46864	14
34,6	1,45374	0	41,9	1,45352	0	41,9	1,46368	0
41,8	1,44972	—6	49,2	1,44948	0	49,2	1,45960	4
49,2	1,44572	3	56,9	1,44520	0	56,9	1,45511	—2
56,9	1,44133	—1	65,2	1,44057	5	65,2	1,45033	0
65,1	1,43660	0						

Anilin.

Hα			Na			Hβ		
t	n	△	t	n	△	t	n	△
8,1	1,58553	0	8,0	1,59247	—2	8,0	1,61087	2
15,2	1,58193	0	15,2	1,58878	2	15,0	1,60707	—1
21,5	1,57875	2	21,5	1,58556	3	21,5	1,60359	2
29,0	1,57493	0	29,0	1,58166	—1	29,1	1,59950	2
35,8	1,57147	—1	35,8	1,57817	1	35,9	1,59580	—2
42,1	1,56833	+5	42,1	1,57496	5	42,1	1,59249	1
47,6	1,56549	0	47,6	1,57209	2	47,6	1,58967	15
57,0	1,56073	—4	57,0	1,56718	—3	57,2	1,58432	—4
57,5	1,56045	—7	57,5	1,56693	—2	57,5	1,58423	3

Aceton.

Hα			Na			Hβ			Hγ		
t	n	△	t	n	△	t	n	△	t	n	△
11,8	1,36235	20	11,8	1,36454	16	11,8	1,36909	15	11,8	1,37309	20
18,0	1,35916	0	18,5	1,36098	—2	18,2	1,36574	0	18,5	1,36946	—2
18,4	1,35889	—5	23,7	1,35833	—7	18,4	1,36566	2	23,4	1,36687	11
23,4	1,35652	0	28,4	1,35595	—6	23,4	1,36304	—8	28,4	1,36439	—4
28,4	1,35406	2	29,9	1,35523	0	29,9	1,35984	1	35,9	1,36053	—3
29,9	1,35330	2	35,9	1,35214	—7	35,9	1,35671	—4	36,7	1,36009	—4
35,9	1,35024	—2	41,5	1,34932	0	36,7	1,35635	—3	40,8	1,35795	2
41,3	1,34753	2	46,5	1,34678	4	40,8	1,35415	—2	41,3	1,35764	—2
48,9	1,34360	2	48,7	1,34547	0	41,3	1,35392	2	46,4	1,35503	8
51,0	1,34242	—5	51,0	1,34427	—2	51,0	1,34872	—4	51,0	1,35247	—1

Weinsäure 11,64 %.

Hα			Na			Hβ			Hγ		
t	n	△	t	n	△	t	n	△	t	n	△
9,6	1,34708	1	9,6	1,34901	0	9,6	1,35334	0	9,6	1,35668	0
20,4	1,34592	0	20,3	1,34782	1	20,4	1,35214	0	20,4	1,35549	2
29,7	1,34467	1	29,7	1,34659	2	29,7	1,35093	4	29,7	1,35415	2
39,5	1,34323	7	39,5	1,34509	0	39,5	1,34924	—6	39,5	1,35266	—2
51,8	1,34100	0	51,8	1,34282	—3	51,9	1,34705	2	52,0	1,35034	0

Weinsäure 37,48 %.

Hα			Na			Hβ			Hγ		
t	n	△	t	n	△	t	n	△	t	n	△
7,8	1,38561	—1	7,8	1,38775	0	7,8	1,39258	—1	7,8	1,40637	0
20,2	1,38326	2	20,1	1,38535	0	20,1	1,39021	0	20,1	1,39390	—5
28,8	1,38156	0	29,0	1,38359	1	29,0	1,38838	—1	29,1	1,39209	5
41,2	1,37899	2	41,3	1,38097	4	39,9	1,38605	—4	41,4	1,38948	3
50,0	1,37710	2	50,0	1,37912	8	50,0	1,38430	6	49,8	1,38762	4
63,0	1,37389	10	63,9	1,37575	—4	64,0	1,38061	—9	64,0	1,38422	—3
64,1	1,37379	—10									

Zu diesen Tabellen ist folgendes zu bemerken. An Benzol, Chlorbenzol, Aceton und beiden Weinsäurelösungen konnte man für jede Temperatur alle Beobachtungen an einer einzigen Portion der Flüssigkeit ausführen, und zwar in der Reihenfolge: Hα, Hβ, Hγ, Na, Hα; die letzte Messung ergab innerhalb der Beobachtungsfehler dieselbe Zahl, wie die erste, was das Unverändertbleiben der Flüssigkeit während der ganzen Messungsreihe beweist. Dagegen zeigte es sich, dass das Fluorbenzol und Anilin sich während der Beobachtung so stark änderten, dass für jede Bestimmung an diesen Substanzen eine frische Portion genommen werden musste. Für das Fluorbenzol kann ich den Grund dafür nur in seiner Unreinheit finden; bei Anilin ist es die Oxydation. In der Tat konnte ich konstatieren, dass das Anilin, das längere Zeit im Refraktometer blieb, gelblich wurde. Die seltenen Fälle, wo die Beobachtungsfehler die vermuteten Fehler übersteigen, sind nach meiner Meinung durch die Unkonstanz der Temperatur im Refraktometer zu erklären; bei den Beobachtungen musste man auch zuweilen ziemlich lange warten, bis die Temperatur lange genug konstant blieb, und kleine Änderungen der Flüssigkeit wirken dann wegen der Verdampfung auf die Genauigkeit der Beobachtungen beträchtlich.

Diese Erklärung kann aber nicht angewendet werden, um die Abweichungen im Aceton bei 11,8° zu verstehen. Ich habe sie später wiederholt und wieder dieselben Brechungen bekommen; ich meine deshalb, dass diese Zahlen richtig sind, allein es bekommt hier die Kurve, welche die Abhängigkeit der Brechung von der Temperatur darstellt, eine viel stärkere Neigung zu der Temperaturaxe als bei höheren Temperaturen.

11. Um alle diese Beobachtungen rechnerisch verwerten zu können, musste ich die Dichten und die Brechungen auf gleiche Temperaturen reduzieren. Da nun die Abhängigkeit dieser beiden Grössen von der Temperatur nahezu linear ist, so habe ich die graphische Interpolationsmethode der rechnerischen vorgezogen. Ich habe dabei einen so grossen

Masstab gewählt, dass eine Einheit der fünften Decimale sowohl der Dichte als der Brechung 0,1 mm entsprach, und da auf meinem Millimeterpapier jedes mm noch in 4 Teile geteilt ist, konnte ich die Zahlen bis auf 2 Einheiten der fünften Decimale genau abtragen und ablesen. Dies genügt für meine Berechnungen vollständig.

Die Resultate dieser Interpolation sind in den nachstehenden Tabellen zusammengestellt.

Benzol.

t	d	n_α	n_{Na}	n_β
15	0,88444	1,49973	1,50440	1,51648
25	0,87380	1,49360	1,49823	1,51015
35	0,86323	1,48747	1,49203	1,50385
45	0,85255	1,48131	1,48582	1,49750
55	0,84165	1,47511	1,47958	1,49106
65	0,83054	1,46886	1,47331	1,48458
75	0.81928	1,46255	1,46703	1,47802

Chlorbenzol.

t	d	n_α	n_{Na}	n_β
10	1,11099	1,52457	1,52939	1,54179
20	1,10030	1,51948	1,52426	1,53655
30	1,08959	1,51440	1,51912	1,53132
40	1,07879	1,50928	1,51397	1,52605
50	1,06795	1,50415	1,50879	1,52077
60	1,05687	1,49891	1,50352	1,51535
70	1,04577	1,49371	1,49826	1,50996
75	1,04026	1,49112	1,49566	1,50724

Fluorbenzol.

t	d	n_α	n_{Na}	n_β
15	1,02752	1,46397	1,46807	1,47835
25	1,01553	1,45882	1,46278	1,47305
35	1,00360	1,45345	1,45733	1,46754
45	0,99149	1,44798	1,45182	1,46195
55	0,97916	1,44238	1,44624	1,45625
65	0,96660	1,43667	1,44060	1,45046

Anilin.

t	d	n_α	n_{Na}	n_β
10	1,03026	1,58457	1,59146	1,60977
20	1,02174	1,57949	1,58630	1,60438
30	1,01317	1,57442	1,58115	1,59900
40	1,00455	1,56935	1,57599	1,59361
50	0,99585	1,56427	1,57083	1,58823
60	0,98720	1,55920	1,56566	1,58286

Aceton.

t	d	n_α	n_{Na}	n_β	n_γ
20	0,80027	1,35815	1,36022	1,36482	1,36871
30	0,78897	1,35322	1,35517	1,35977	1,36361
40	0,77741	1,34818	1,35000	1,35458	1,35837
50	0,76560	1,34298	1,34474	1,34926	1,35303

Weinsäure 37,48 %.

t	d	n_α	n_{Na}	n_β	n_γ
10	1,19555	1,38517	1,38733	1,39216	1,40593
20	1,19000	1,38327	1,38537	1,39024	1,40397
30	1,18406	1,38129	1,38336	1,38817	1,40188
40	1,17765	1,37924	1,38122	1,38606	1,39976
50	1,17122	1,37708	1,37902	1,38386	1,39752
60	1,16446	1,37471	1,37667	1,38162	1,39517

Weinsäure 11,64 %.

t	d	n_α	n_{Na}	n_β	n_γ
10	1,05537	1,34703	1,34895	1,35330	1,35662
20	1,05256	1,34596	1,34787	1,35220	1,35553
30	1,04891	1,34462	1,34656	1,35084	1,35411
40	1,04469	1,34307	1,34500	1,34918	1,35258
50	1,03958	1,34132	1,34317	1,34737	1,35077

12. Die von mir gewonnenen Zahlen habe ich nun mit denen der anderen Beobachter[1]) verglichen. Die Reduktion auf gleiche Temperatur geschah mittelst der Temperaturkoeffizienten, die ich meinen Beobachtungen entnahm; alle Brechungsindices beziehen sich auf die Hα-Linie. Besonderes Interesse bietet dieser Vergleich für das Benzol, da für diesen Körper

[1]) Tabellen von *Landolt und Börnstein*, 1905, S. 673 ff.

am meisten Beobachtungen vorliegen. Um nun auch von der Reinheit des von mir untersuchten Benzols eine Vorstellung zu bekommen, habe ich es einer sorgfältigen Reinigung unterworfen; das Benzol wurde längere Zeit mit Natriumdraht behandelt und dann über Natriumdraht und Glasperlen in einem Apparate destilliert, in welchem jeder Korkverschluss vermieden wurde. Zur Untersuchung der Brechung wurden diejenigen zwei Portionen des Destillats verwendet, bei welchen die Siedetemperatur innerhalb 0,02° konstant blieb. Auch habe ich das gewöhnliche thiophenhaltige Benzol durch langes Ausschütteln mit konzentrierter Schwefelsäure, dann durch Behandlung mit Natrium und endlich durch Destillation gereinigt und auf die Brechung untersucht; die Siedetemperatur war aber sogar für mittlere Portionen nicht konstant und ihre Schwankungen betrugen 0,1°.

Zu der nachstehenden Tabelle ist noch zu bemerken, dass die meisten Autoren nicht angeben, ob ihre Zahlen sich auf Vacuum, oder auf Luft beziehen, zuweilen geben sie sogar nicht einmal die Untersuchungsmethoden an. Es ist ziemlich wahrscheinlich, dass dann die Zahlen sich auf Luft beziehen. Um sie auf den luftleeren Raum zu reduzieren, musste man sie etwa um 0,00042 vergrössern.[1])

Benzol.

$\triangle_d = -0{,}001064$; $\triangle_n = -0{,}000613$.

d_4^{15}	n_α bei 15°	Beobachter	Bemerkungen
0,88446	1,4994	Landolt u. Jahn	Ursprung nicht angegeben.
	1,49911	Simon	» » »
0,8841	1,49978	Brühl	Käufliches Präparat.
0,8845	1,49983	Perkin	
0,8848	1,49887	Eykmann	Ausgefrorenes käufliches Präparat.
0,8844	1,49973	Andrejew	von Merck, aus Benzoesäure.
	1,49969	»	Dass. gereinigt.
	1,49972	»	Das gerein. Benzol mit 0,01% Wasser.
	1,49930		Das gereinigte thiophenhalt. Benzol.

Die Schwankungen dieser Zahlen übersteigen die Beobachtungsfehler beträchtlich; dies ist nur durch die Annahme zu erklären, dass die betreffenden Benzole verschiedene Zusammensetzung gehabt haben. Die Tatsache, dass das von mir untersuchte Benzol auch nach der Reinigung innerhalb der Beobachtungsfehler dieselbe Brechung aufwies, spricht für seine Reinheit. Es ist ferner anzunehmen, dass bei kleinen Verunreinigungen des Benzols seine Temperaturkoefficienten sich nicht stark ändern; es betrug nämlich die Brechung des Benzols von Merck bei 63° 1,47012

[1]) *H. Simon*, Ann. d. Phys. *53*, S. 557 (1894).

vor der Reinigung und 1,47007 nach der Reinigung; also der Unterschied zwischen dem gereinigten und ungereinigten Benzol ist bei 63° nur um 0,00002 grösser geworden, gegenüber demjenigen bei 15°.

Anilin bei 15°

$\triangle_d = -0{,}000852$; $\triangle_n = -0{,}000508$.

d	n_α	Beobachter
1,0257	1,58208	Weegmann.
1,0237	1,58174	Knops.
1,0258	1,5809	Gladstone.
1,0246	1,58215	Perkin.
1,0260	1,58203	Andrejew.

Chlorbenzol bei 15°

$\triangle_d = -0{,}00107$; $\triangle_n = -0{,}000509$.

1,1019	1,5219	Jahn u. Möller.
1,1056	1,5220	Andrejew.

Aceton bei 20°

$\triangle_d = -0{,}00113$; $\triangle_n = -0{,}000493$.

0,8004	1,36005	Brühl.
0,8003	1,35815	Andrejew.

§ 3. Vergleich der Theorie mit der Erfahrung.

1. In unseren Formeln treten folgende Parameter auf:

$$P_h,\ m_h,\ a_h,\ e,\ \Phi.$$

Bei der Entwickelung der Theorie haben wir noch kein Wort gesagt, in welcher Weise nun diese Parameter von der Temperatur beeinflusst werden. Man sieht aber, dass dieser Einfluss sich nicht ableiten lässt, wenn man nicht die molekulare Struktur des Körpers in Betracht zieht. Ist diese für Gase noch verhältnismässig gut bekannt, so wissen wir darüber bei den Flüssigkeiten entschieden zu wenig, um die nötigen Anhaltspunkte für solche theoretische Erwägungen zu finden. Unsere Aufgabe kann deshalb nur darin bestehen, dass wir die Änderungen unserer Parameter rein experimentell ableiten.

Dem mögen folgende Bemerkungen vorangehen. Φ ist als eine Funktion der Dichte von der Temperatur sicher abhängig. Dagegen ist es unmöglich, sich eine Änderung von e mit der Temperatur vorzustellen;

im weiteren wollen wir deshalb e als konstant betrachten. Es wäre auch schwer zu verstehen, wie sich P_h mit der Temperatur ändern könnte, zwar hat man das in der letzten Zeit häufig angenommen,[1]) übrigens ohne physikalische Deutung. Die Masse des Elektrons, die wahrscheinlich rein elektromagnetischen Ursprungs ist, hängt wohl kaum von der Temperatur ab; wenigstens ist nicht einzusehen, in welcher Weise dies möglich wäre. Am leichtesten könnte man der quasielastischen Kraft eine Abhängigkeit von der Dichte und infolgedessen von der Temperatur zuschreiben, und diese Annahme ist von *Voigt* gemacht worden,[2]) zwar ebenfalls ohne physikalische Erklärung. Will man zu einer solchen gelangen, so muss man die Änderungen der quasielastischen Kräfte auf diejenigen in der Verteilung der positiven Ladung zurückführen.

2. Für Gase sind nun alle unsere Parameter weder von dem Druck, noch von der Temperatur abhängig. Es ist nämlich mehrfach festgestellt worden, dass für diese Körper der Ausdruck $\frac{n^2-1}{d}$ ziemlich genau konstant bleibt.[3]) Nun bedeutet diese Konstanz nach den Formeln (33) und (33') in § 1, dass alle in ihnen enthaltenen Parameter unveränderlich sind; hier führen also beide Theorien, die *Drude*sche und die *Lorentz*sche, zum gleichen Resultat. Ferner fordern beide, dass dann ebenfalls der entsprechende Ausdruck für die Dielektrizitätskonstante, d. h. $\frac{\varepsilon-1}{d}$ konstant sein muss. Dies ist auch durch die Erfahrung bestätigt, wie es z. B. *K. Tangl* für Luft bei Drucken von 1 bis 100 Atm. gezeigt hat.[4])

Wie wir nun bald sehen werden, sind für Flüssigkeiten die Ausdrücke $\frac{n^2-1}{d}$, $\frac{\varepsilon-1}{d}$ nicht mehr konstant, sodern nehmen annähernd linear mit der Temperatur ab. Wie sich nun diese Ausdrücke verhalten, wenn die Flüssigkeit in den dampfförmigen Zustand übergeht, ersieht man aus folgenden Zahlen, welche ich aus den Beobachtungen *Eversheims*[5]) berechnete:

---

[1]) *J. Becquerel,* Le Radium, 1907, S. 339, 387. *Houstoun*, Göttinger Dissertation, 1906, S. 41, 53. *W. Voigt*, Magneto- und Elektrooptik, 1908, S.

[2]) Beiträge S. 461.

[3]) Ist der Brechungsindex des Gases $1 + \triangle$, wo $\triangle$ sehr klein ist, so ist $\frac{n^2-1}{d} = \frac{2\triangle}{d} = \frac{2(n-1)}{d}$ so dass die Konstanz von $\frac{n^2-1}{d}$ der Konstanz von $\frac{n-1}{d}$ gleichwertig ist. Betreffs der Berechnungen dieser Ausdrücke aus den experimentellen Daten siehe z. B. *J. Chappuis* et *Ch. Rivière,* Ann. d. chim. et de phys. *14*, S. 33 (1888); *E. Mascart,* Ann. d. l'Ec. norm. Sup. *6*, S. 9 (1877), *A. Occhialini,* Rendic. della R. Acc. dei Lincei *14, I*, S. 613—620 (1905) und die darauf bezüglichen Bemerkungen von *K. Tangl*, Ann. d. Phys. *23*, S. 571 (1907); auch *L. Magri,* Phys. Zeitschr. *6*, S. 629 (1905). Nach den Beobachtungen dieses letztern steigt $\frac{n^2-1}{d}$ für die Luft um 3 %, wenn der Druck von 1 bis 175 Atm. steigt.

[4]) *K. Tangl,* Ann. d. Phys. *23,* S. 569 (1907).

[5]) Bonner Diss., 1902, S. 37. Das ist die einzige mir bekannte Arbeit, welche die zur Beantwortung dieser Frage nötigen Zahlen enthält.

Flüssiges SO_2 im geschlossenen Gefäss.

t	30	50	80	100	130	150	156	von 157 an
$\frac{\varepsilon-1}{d}$	9,02	8,26	7,08	6,23	4,77	3,98	krit. Temp.	$\frac{\varepsilon-1}{d}$ = const.

Fast bis zum kritischen Punkt ist also $\frac{\varepsilon-1}{d}$ eine lineare Funktion der Temperatur, und wird nach ihm konstant.[1])

3. Ich gehe nun zu unserem eigentlichen Ziel, der Behandlung der Flüssigkeiten über. Die folgende Tabelle, die ich aus meinen Beobachtungen für die Hα-Linie berechnete, zeigt, wie sich die Ausdrücke $\frac{n^2-1}{d}$ mit der Temperatur ändern:

Benzol		Chlorbenzol		Aceton	
t	$\frac{n^2-1}{d}$	t	$\frac{n^2-1}{d}$	t	$\frac{n^2-1}{d}$
15	1,41241	10	1,19207	20	1,05536
25	1,40856	20	1,18956	30	1,05353
35	1,40469	30	1,18709	40	1,05168
45	1,40083	40	1,18462	50	1,04975
55	1,39720	50	1,18214		
65	1,39373	60	1,17969		

Dasselbe Verhalten zeigen auch alle anderen Flüssigkeiten: bei allen ist die Abhängigkeit von $\frac{n^2-1}{d}$ von der Temperatur fast genau linear, und die absoluten Werte der Änderungskoeffizienten nehmen schwach zu. Dieses Verhalten bekommt nun von beiden Theorien verschiedene Deutungen. Vom Standpunkte der *Drude*schen Theorie kann man es nur erklären, wenn man Änderungen von P_h, m_h oder a_h, — wir wollen sie weiter als Elektronengrössen bezeichnen, — zulässt; in der *Lorentz*schen Theorie ist dies noch nicht unbedingt notwendig, wir können ja noch vermuten, dass die Änderungen von $\frac{n^2-1}{d}$ allein auf die Änderungen von Φ zurückzuführen sind. Um das genauer untersuchen zu können, müssen wir ein Kriterium zur Verfügung haben, welches entscheidet, ob die Elektronengrössen wirklich konstant bleiben.

[1]) Man kann vermuten, dass innerhalb des kritischen Bereiches die Stetigkeit von $\frac{d}{dt}\frac{\varepsilon-1}{d}$ nicht aufhört. Für die Änderung des *Clausius-Mossotis*chen Ausdruckes $\frac{d}{dt}\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}\cdot\frac{1}{d}$ ist daher ein Sprung zu erwarten (*Eversheim* l. c.). Dies zeigt, dass es vorteilhafter ist, alle theoretischen Überlegungen an den ersten Ausdruck anzuknüpfen.

4. Ein solches Kriterium kann man aus der Formel (33') ableiten. Dazu schreiben wir sie in der Form

$$D = \frac{4\pi S}{1 - \Phi S} \tag{1}$$

wo also

$$\frac{n^2 - 1}{d} = D; \frac{e^2}{4\pi^2} \Sigma \frac{P_h}{m_h (T_h^{-2} - T^{-2})} = S \tag{1'}$$

angenommen ist, und berechnen daraus Φ:

$$\frac{1}{4\pi} \Phi = \frac{1}{4\pi S} - \frac{1}{D} \tag{2}$$

Für zwei verschiedene Temperaturen erhalten wir also, indem wir die letzte Formel für zwei verschiedene Temperaturen schreiben und von einander substrahieren:

$$\frac{1}{4\pi}\left(\Phi - \Phi_1 - \frac{1}{S} + \frac{1}{S_1}\right) = \frac{1}{D_1} - \frac{1}{D} \tag{3}$$

Sind die Elektronengrössen unveränderlich, so ist $S = S_1$ und dann lautet diese Formel:

$$\frac{1}{4\pi}(\Phi - \Phi_1) = \frac{1}{D_1} - \frac{1}{D} \tag{3'}$$

Hier ist nun die linke Seite von der Wellenlänge unabhängig, folglich muss auch der Ausdruck:

$$\frac{1}{D_1} - \frac{1}{D} = L$$

in Bezug auf verschiedene Wellenlängen konstant sein, falls die Elektronengrössen von der Temperatur unabhängig sind. So sind wir zu dem gesuchten Kriterium gelangt.

Die folgenden Tabellen geben die Berechnungen von L für verschiedene Körper- und für verschiedene Wellenlängen;[1]) in der Rubrik t sind die Temperaturen angegeben, für welche die Ausdrücke D_1 und D berechnet wurden; die grössten Differenzen für die L, die für verschiedene Wellenlängen auftreten, sind in % des kleinsten Wertes von L ausgedrückt und unter der Rubrik »Diff.« angegeben.

Wasser.[2])

t	$\lambda = 441{,}7$	468,0	480,1	534,0	589,5	Diff.
20°—0°	0,000192	0,000183	0,000174	0,000169	0,000163	15
40°—0°	472	462	436	436	429	9
60°—0°	860	850	826	825	834	3
80°—0°	1256	1245	1232	1226	1225	2,5

[1]) Diese und alle weiteren Berechnungen wurden mit dem Odnerschen Arithmometer ausgeführt. Ich möchte an dieser Stelle Herrn N. A. Golowin in Moskau, der mir ihn in liebenswürdiger Weise zur Verfügung gestellt hat, meinen verbindlichsten Dank aussprechen.

[2]) Nach den Beobachtungen von *E. Flatow*, Berliner Diss. 1903, berechnet.

Benzol.

t	H_α	N_a	H_β	Diff.
25°—15°	0,00191	0,00193	0,00183	5,2
35°—15°	389	387	371	4,6
45°—15°	585	580	560	4,3
55°—15°	771	762	749	2,8
65°—15°	949	933	928	2,2
75°—15°	1126	1092	1109	3,0

Chlorbenzol.

t	H_α	N_a	H_β	Diff.
20°—10°	0,00178	0,00173	0,00172	3,4
30°—10°	352	349	341	3,1
40°—10°	528	521	511	3,2
50°—10°	705	698	682	3,3
60°—10°	886	873	859	1,9
70°—10°	1054	1048	1031	2,2
75°—10°	1141	1127	1125	1,1

Fluorbenzol.

t	H_α	N_a	H_β	Diff.
25°—15°	0,00139	0,00175	0,00137	22
35°—15°	330	358	319	11
45°—15°	533	547	508	7
55°—15°	747	756	703	7
65°—15°	967	950	902	6,5

Anilin.

t	H_α	N_a	H_β	Diff.
20°—10°	0,00163	0,00164	0,00171	4,1
30°—10°	323	326	339	4,7
40°—10°	480	487	507	5,3
50°—10°	634	643	669	5,2
60°—10°	785	798	827	5,1

Weinsäure 11,64 %.

t	H_α	N_a	H_β	Diff.
20°—10°	0,00113	0,00117	0,00117	3,4
30°—10°	232	227	240	5,4
40°—10°	388	374	420	8,2
50°—10°	513	531	556	7,7

Weinsäure 37,48 %.

t	H_α	N_a	H_β	Diff.
20°—10°	0,00112	0,00160	0,00135	24
30°—10°	274	289	286	5,2
40°—10°	381	437	402	14
50°—10°	530	597	550	11
60°—10°	728	782	680	13

Aceton.

t	H_α	N_a	H_β	Diff.
30°—20°	0,00164	0,00195	0,00172	16
40°—20°	332	391	355	15
50°—20°	507	584	541	13

Normale Kochsalzlösung.[1])

t	H_α	N_a	H_β	Diff.
60°—40°	0,00245	0,00240	0,00253	5,2

Bei diesen Berechnungen ist die Korrektion der Brechungsexponenten auf den luftleeren Raum nicht eingeführt worden, und zwar aus folgendem Grunde: wie oben gesagt ist, bleibt diese Korrektion konstant; bezeichnen wir sie mit $\triangle$, so haben wir:

$$\left(\frac{d}{n^2-1}-\frac{d'}{n^{2\prime}-1}\right)-\left(\frac{d'}{n^2+2\triangle-1}-\frac{d'}{n^{2\prime}+2\triangle-1}\right)=$$

$$=\frac{2\triangle\left(\frac{d}{n^2-1}-\frac{d'}{n^{2\prime}-1}\right)}{n^2-1}=\frac{2\triangle L}{n^2-1}$$

Der Fehler liegt also unter der 5. Dezimalen.

[1]) Für diese Berechnung sind die Brechungsexponenten der Arbeit von *Bender*, Ann. d. Phys. *8*, S. 111 (1902) entnommen, die Dichten — den Tabellen von *Landolt* und *Börnstein*, 1905, S. 114; diese letzteren sind dabei nicht auf Wasser von 4°, sondern auf dieselbe Lösung bei 19,5 bezogen.

Man sieht nun, dass L nie vollständig konstant bleibt, woraus folgt, dass auch von dem Standpunkte der *Lorentz*schen Theorie eine Änderung der Elektronengrössen mit der Temperatur anzunehmen ist. Bei Benzol und Chlorbenzol sind diese Änderungen allerdings klein; auch bei Anilin und Na Cl-Lösung steigen sie nicht über 5,5 %; dagegen bei Wasser und Aceton erreichen sie beträchtliche Grössen. Ein Zusammenhang zwischen dem Mass der Konstanz von L und anderen physikalischen Eigenschaften der untersuchten Flüssigkeiten lässt sich nicht erkennen; man könnte übrigens vermuten, dass L konstant bleibt bei solchen Flüssigkeiten, deren Polymerisations- und Dissociationsgrad von der Temperatur nicht abhängt. Ein Einwand dagegen könnte man in dem Verhalten von Fluorbenzol und Na Cl-Lösung erblicken. Das von mir untersuchte Fluorbenzol war aber, wie schon betont wurde, stark verunreinigt; in Bezug auf die Na Cl-Lösung ist zu bemerken, dass sie bei 40°—60° fast vollständig dissociiert ist[1]) und also ihren Dissociationsgrad nicht mehr ändern kann. Zur Bestätigung dieser Schlüsse sind mehrere Beobachtungen nötig; immerhin ist es auffallend, dass gerade das Wasser, das Aceton und die Weinsäurelösungen die grösste Unkonstanz von L aufweisen; diese Flüssigkeiten sind, wie bekannt, polymerisiert; dagegen zeigen das Benzol, das Chlorbenzol und das Anilin, die sich weder dissociieren noch polymerisieren, ziemlich gute Konstanz von L.

5. Man hat nun eine Erklärung, warum die *Lorentz-Lorenz*sche Formel nicht der Erfahrung entspricht; dies wäre ja nur dann möglich, wenn die Elektronengrössen von der Temperatur nicht abhingen. Aber auch die Konstanz der Elektronengrössen ist zwar eine notwendige, aber noch keine hinreichende Bedingung dafür, wie aus der Formel (29) des § 1 zu ersehen ist; es muss noch das in dieser Formel enthaltene φ_0 verschwinden. Ob dies zutrifft, können wir folgendermassen aus den experimentellen Ergebnissen ersehen. Wir schreiben die Formel (29) in der Gestalt:

$$\frac{D}{n^2 + k} = \frac{4\pi\sigma S}{1 - \varphi_0 S} \tag{4}$$

wo also $k = \frac{4\pi - \sigma}{\sigma}$ ist, und die Bezeichnungen aus (1') eingeführt sind. Nun berechnen wir k, indem wir diese Gleichung für zwei verschiedene Temperaturen schreiben und S eliminieren. Dann folgt:

$$k = \frac{\varphi_0' - \varphi_0}{4\pi\sigma L} + \frac{1}{L}\left(\frac{n_1^2}{D_1} - \frac{n^2}{D}\right) \tag{5}$$

wo L die obige Bedeutung hat. Nach der Theorie ist nun k jedenfalls eine konstante Grösse, da ja σ es ist. Daher sagt uns die Formel (5),

[1]) Siehe Tabellen von *Landolt* und *Börnstein*, 1905, S. 735.

dass in ihr der Ausdruck $\frac{1}{L}\left(\frac{n_1^2}{D_1} - \frac{n^2}{D}\right)$ von der Temperatur unabhängig ist, falls $\varphi_0' = \varphi_0$ ist; und umgekehrt, ist dieser Ausdruck von der Temperatur unabhängig, so bedeutet das, dass $\varphi_0 =$ konst. ist, und folglich, dass dann die Formel

$$\frac{n^2-1}{n^2+k} \cdot \frac{1}{d} = \text{konst.}$$

gilt.

Die Annahme, dass dabei die Elektronengrössen unveränderlich sein müssen, ist wesentlich. Am besten ist sie von unseren Körpern bei Benzol und Chlorbenzol erfüllt, und für diese wollen wir nun den Ausdruck $\frac{1}{L}\left(\frac{n_1^2}{D_1} - \frac{n^2}{D}\right) = K$ berechnen. Dafür berechnen wir zunächst den Ausdruck $\frac{n_1^2}{D_1} - \frac{n^2}{D} = M$ für verschiedene Wellenlängen; wie man aus (5) sieht, muss M in Bezug auf λ konstant bleiben. Seine Grösse für Benzol und Chlorbenzol geben folgende Tabellen; weiter sind in ihnen mittlere Werte von M angegeben und die K, die aus diesen mittleren Werten und mittleren Werten von L berechnet wurden.

Benzol.

t	$M_{H\alpha}$	M_{Na}	$M_{H\beta}$	$M_{mitt.}$	K
25°—15°	0,00873	0,00871	0,00887	0,00877	4,640
35°—15°	1732	1735	1758	1742	4,560
45°—15°	2581	2609	2637	2616	4,550
55°—15°	3508	3517	3538	3511	4,613
65°—15°	4441	4456	4470	4457	4,757
75°—15°	5390	5404	5415	5403	4,872

Chlorbenzol.

t	$M_{H\alpha}$	M_{Na}	$M_{H\beta}$	$M_{mitt.}$	K
20°—10°	0,00898	0,00898	0,00894	0,00894	5,138
30°—10°	1785	1792	1796	1791	5,161
40°—10°	2688	2699	2705	2697	5,187
50°—10°	3593	3604	3616	3604	5,186
60°—10°	4518	4537	4547	4534	5,194
70°—10°	5462	5472	5485	5477	5,246
75°—10°	5926	5944	5942	5937	5,249

Aus diesen Tabellen ersieht man, dass M wirklich ziemlich konstant für verschiedene Wellenlängen ist, dass aber K mit der Temperatur bei Benzol etwa um 10 %, bei Chlorbenzol um 2 % schwankt. In Anbetracht der Tatsache

aber, dass der Ausdruck $\frac{n^2-1}{n^2+k}$ gegen Änderungen von k ziemlich unempfindlich ist,[1]) wollen wir ihn doch berechnen, indem wir für k das Mittel aus allen K nehmen. Dieses Mittel ist für Benzol 4,665, für Chlorbenzol 5,194. Zum Vergleich berechnen wir auch $\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{d}$ für die H_α —Linie.

Benzol.

t	$\frac{n^2_\alpha - 1}{n^2_\alpha + k} \cdot \frac{1}{d}$	$\frac{n^2_{Na} - 1}{n^2_{Na} + k} \cdot \frac{1}{d}$	$\frac{n^2_\beta - 1}{n^2_\beta + d} \cdot \frac{1}{d}$	$\frac{n^2_\alpha - 1}{n^2_\alpha + 2} \cdot \frac{1}{d}$
15	0,20427	0,20615	0,21098	0,33239
25	0,20426	0,20614	0,21100	0,33294
35	0,20424	0,20612	0,21099	0,33345
45	0,20422	0,20611	0,21099	0,33399
55	0,20424	0,20614	0,21100	0,33458
65	0,20428	0,20620	0,21104	0,33523
75	0,20433	0,20629	0,21108	0,33590

Chlorbenzol.

t	$\frac{n^2_\alpha - 1}{n^2_\alpha + k} \cdot \frac{1}{d}$	$\frac{n^2_{Na} - 1}{n^2_{Na} + k} \cdot \frac{1}{d}$	$\frac{n^2_\beta - 1}{d^2_\beta + k} \cdot \frac{1}{d}$	$\frac{n^2_\alpha - 1}{n^2_\alpha + 2} \cdot \frac{1}{d}$
10	0,15856	0,16000	0,16373	0,27567
20	0,15855	0,16000	0,16373	0,27608
30	0,15854	0,15999	0,16374	0,27649
40	0,15854	0,16000	0,16374	0,27691
50	0,15854	0,15999	0,16375	0,27733
60	0,15855	0,16000	0,16375	0,27778
70	0,15855	0,16001	0,16376	0,27824
75	0,15856	0,16002	0,16375	

Aus diesen Tabellen sieht man, dass der Ausdruck $\frac{n^2-1}{n^2+k} \cdot \frac{1}{d}$ weitaus dem eigentlichen *Lorentz-Lorenz*schen Ausdruck überlegen ist[2]); die Schwankungen des ersten sind für Benzol etwa 35 mal, für Chlorbenzol sogar hundert mal kleiner als für den Ausdruck $\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{d}$; der Theorie nach können wir noch erwarten, dass dasselbe auch für die Dielektrizitätskonstante zutrifft; dies wird bestätigt durch folgende Tabelle, welche ich aus den Beobachtungen von *K. Tangl*[3]) berechnet habe:

[1]) *W. Voigt*, »Beiträge« S. 503.
[2]) Siehe auch *E. Ketteler*, Zeitsch. f. phys. Chem. *2*, S. 906 (1888).
[3]) *K. Tangl*, Ann. d. Phys. *10*, S. 756 (1903).

Benzol.

t	$\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+k} \cdot \frac{1}{d}$	$\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2} \cdot \frac{1}{d}$
0	0,2102	0,3398
50	0,2102	0,3430
100	0,2099	0,3454
150	0,2108	0,3501
200	0,2148	0,3581

Genügt der Körper dem ersten Kriterium nicht, so kann man auch nicht aus dem zweiten Kriterium für alle Wellenlängen dasselbe k ableiten. So ist z. B. für das Aceton:

t	K aus n_α ber.	K aus n_{Na} ber.
30°—20°	5,890	4,810
40°—20°	5,883	4,957
50°—20°	5,854	4,924

Wie man sieht, ist der Unterschied zwischen beiden K sehr gross. Es ist daher auch nicht zu erwarten, dass die Formel:

$$\frac{n^2-1}{n^2+k} \cdot \frac{1}{d} = \text{konst.}$$

für jede Wellenlängen gilt, zwar ist noch nicht ausgeschlossen, dass sie für eine bestimmte Wellenlänge erfüllt ist, wenn man nämlich das zu ihr gehörige k in diese Formel einführt. Dann aber verliert sie ihre theoretische Bedeutung und wird zu einem einfachen Interpolationsausdruck. In der folgenden Tabelle sind die Berechnungen von $\frac{n^2-1}{n^2+k} \cdot \frac{1}{d}$ für das Aceton zusammengestellt, wobei für k das Mittel aus K für die H_α-Linie genommen ist; dieses Mittel ist 5,876.

t	$\frac{n^2_\alpha-1}{n^2+k} \cdot \frac{1}{d}$	$\frac{n^2_{Na}-1}{n^2+k} \cdot \frac{1}{d}$
20	0,1367	0,1376
30	0,1367	0,1375
40	0,1367	0,1374
50	0,1366	0,1373

Man sieht, dass die Formel nur für die H_α-Linie zutrifft, nicht aber für die Na-Linie.

6. Durch alle diese Betrachtungen kommen wir zum Schluss, dass vom Standpunkte der *Lorentz*schen Theorie Flüssigkeiten existieren, für welche die Elektronengrössen sich mit der Temperatur nicht ändern, aber auch solche, für welche sie veränderlich sind; die *Drude*sche Theorie muss dagegen die Veränderlichkeit der Elektronengrössen für alle Flüssigkeiten annehmen. Man sieht also, dass die erstere nur einen geringen Vorteil vor der letzteren hat, besonders, wenn man auch bedenkt, dass die von der ersteren verlangte Universalität von k der Erfahrung widerspricht.

Ein wichtiger Vorteil entspringt aber der *Lorentz*schen Theorie aus einer anderen Tatsache: Wie wir nämlich oben gezeigt haben, ist der Ausdruck $\frac{n^2-1}{d}$ für Flüssigkeiten von der Temperatur abhängig, für Gase aber konstant. In der *Drude*schen Theorie würde das bedeuten, dass z. B. für das Schwefligsäureanhydrid die Elektronengrössen sich ändern, wenn es flüssig ist, und konstant werden, wenn es in Dampf übergeht, — eine Tatsache, welche äusserst unverständlich ist. Anders ist es in der *Lorentz*schen Theorie; denn in ihr bekommen wir aus dem Ausdruck $\frac{n^2-1}{n^2+k} \cdot \frac{1}{d} = c$ für Dämpfe den Ausdruck $\frac{n-1}{d} = \text{konst.}$ wenn wir berücksichtigen, dass sie Brechungsexponenten haben, die sich von 1 nur um eine sehr kleine Grösse $\triangle$ unterscheiden; dann schreibt sich nämlich diese Formel folgendermassen:

$$\frac{n^2-1}{n^2+k} \cdot \frac{1}{d} = \frac{n-1}{d} \cdot \frac{2+\triangle}{k+1+2\triangle}$$

Der Faktor $\frac{2+\triangle}{k+1+2\triangle}$ ist aber für Dämpfe von $\frac{2}{k+1}$ sehr wenig verschieden, so dass dann der *Lorentz-Lorenz*sche Ausdruck in der Tat in den Ausdruck $\frac{n-1}{d}$ übergeht.

Unsere Betrachtungen geben uns auch ein Mittel, um zu beurteilen, in welchem Mass die Mischungsformeln der Erfahrung entsprechen können. Man sieht zunächst, dass die Mischungsformel (38), welche der *Drude*schen Theorie entspricht, aus dem Grunde nicht erfüllt sein kann, weil $\frac{n^2-1}{d}$ nicht konstant bleibt. Man kann sich zu helfen versuchen, indem man die Änderungen der Grössen beim Übergang des Körpers vom reinen Zustand zu dem Zustand der Mischung berücksichtigt. Wir schreiben dazu die Formel (38) des § 1 in der Gestalt:

$$p \frac{n^2-1}{d} \Sigma s_h p_h \frac{n^2_h-1}{d_h}$$

s_h bedeutet dabei das Verhältnis der Refraktion des reinen Körpers zu seiner Refraktion in der Mischung. Nun sind wir aber nicht im Stande diese Grösse s_h theoretisch zu berechnen. Man ist deshalb gezwungen, für sie

verschiedene einfache Annahmen zu machen; so kann man z. B. s_h für alle Körper einer bestimmten Mischung gleich annehmen [1]) u. s. w. Jedenfalls dürfen die auf einem solchen Wege erhaltenen Formeln nur als Interpolationsformeln angesehen werden.

Noch komplizierter gestaltet sich die Frage vom Standpunkte der *Lorentz*schen Theorie. Wir haben ja gesehen, dass die Grösse k und somit auch Φ nicht für alle Körper dieselben sind, wie es die Theorie verlangt. Vorausgesetzt nun, dass trotzdem die Formel (38') richtig bleibt, wenn man für jeden Bestandteil der Mischung ein ihm entsprechendes Φ einführt, so kann man doch nicht sagen, wie gross Φ für die Mischung selbst angenommen werden muss.

Zusammenfassung der Resultate.

Es ist die Theorie der Dispersion unter Berücksichtigung der wechselseitigen Wirkungen der Elektronen in einer neuen Gestalt entwickelt worden.

Diese Theorie erklärt, weshalb die Dispersion von Quarz und einigen Krystallen nicht in den Rahmen der *Drude*schen Theorie passt.

Es sind weiter zwei Kriterien abgeleitet: das erste gibt Aufschluss, ob die Änderungen der Dispersion ausschliesslich von den Dichteänderungen herrühren, oder nicht; ist das erstere der Fall, so entscheidet das zweite Kriterium, ob der Ausdruck $\frac{n^2-1}{d\,(n^2+k)}$ von der Temperatur unabhängig ist, oder nicht, und gibt unmittelbar die Grösse von k an.

Die Anwendung des ersten Kriteriums auf verschiedene Körper zeigt, dass die Änderungen der Brechung im allgemeinen nicht allein durch Dichteänderungen bedingt sind; man muss überdiess annehmen, dass entweder die Zahl der Elektronen, oder ihre Masse, oder endlich ihre quasielastische Kraft von der Temperatur abhängig ist.

Nur für Chlorbenzol und Benzol kann man angenähert annehmen, dass ihre Brechung eine Funktion der Dichte allein ist; aus dem zweiten Kriterium folgt dann, dass der Ausdruck $\frac{n^2-1}{d\,(n^2+k)}$ für verschiedene Temperaturen konstant bleiben muss; die Berechnung aus den experimentellen Ergebnissen bestätigt das nicht nur für sichtbare, sondern auch für unendlich lange Wellen.

[1]) Dann kommt man zu Formeln, welche denen von *Hess*, (Ann. d. Phys. *27*, S. 589 [1908]) analog sind.

Die Grösse k ist für verschiedene Körper verschieden (für das Benzol 4,665, für das Chlorbenzol 5,194), wofür die Theorie keine Erklärung gibt.

Zeigt das erste Kriterium, dass die Brechung des Körpers nicht allein von der Dichte abhängt, so kann der Ausdruck $\frac{n^2-1}{d(n^2+k)}$ nicht für alle Wellenlängen von der Temperatur unabhängig bleiben; dies ist am Beispiel des Acetons gezeigt.

Es sind endlich theoretische Gründe angegeben, warum die Mischungsformeln der Erfahrung nicht entsprechen.

Diese Arbeit wurde unter der Leitung des Hrn. Prof. A. Hagenbach in der physikalischen Anstalt zu Basel ausgeführt. Es sei mir an dieser Stelle gestattet, ihm meinen herzlichsten Dank auszusprechen für das beständige Interesse und seine Hilfe, welche er mir so liebenswürdig erwiesen hat.

VITA.

Ich, Nikolaus Andrejew, wurde als Sohn von Nikolaus Andrejew und seiner Ehefrau Alexandra am 6. Oktober 1880 in Poltau, Russland, geboren. Bald darauf starben meine beiden Eltern.

Ich habe meine Vorbildung zu Moskau im Kadettenkorps erhalten, worauf ich in die Technische Hochschule zu Moskau eintrat, wo ich von 1898 bis 1900 blieb. Die drei folgenden Jahre habe ich als Techniker an den Moskauer Eisenbahnen gearbeitet. Im Jahre 1904 besuchte ich die Moskauer Universität, dann von Ostern 1905 bis Ostern 1906 habe ich an der Universität Göttingen studiert. Von Göttingen ging ich nach Basel, wo ich mit Ausnahme des Sommersemesters 1908 ununterbrochen bis Februar 1909 gewesen bin.

Bei folgenden Professoren und Dozenten habe ich gehört: *Bugajew, Lebedew, Voigt, Hilbert, Bose, Vonder Mühll, Veillon;* ausserdem habe ich experimentell bei den Herren Professoren *Voigt, A. Hagenbach* und *Fichter* gearbeitet.

Die vorliegende Arbeit ist unter der Leitung von Herrn Professor A. Hagenbach ausgeführt.

Im Jahre 1908 habe ich zwei Abhandlungen in russischer Sprache publiziert:

Über additive Eigenschaften der Flüssigkeiten, im Journal der russischen Phys. chem. Gesellschaft;

Zur Geschichte des Rechnens, in der pädagogischen Zeitschrift in Petersburg.

Endlich ist im Januar 1909 die Abhandlung: Zur Dispersionstheorie gedämpfter Wellen, im Journal d. russ. phys. chem. Gesellschaft von mir publiziert worden.